



## SR-SAXS法による合成高分子系の 構造形成過程の解析

野島 修一, 芦田 玉一

名古屋大学・工学部・生物機能工学科

### SR-SAXS Analysis for Morphology Formation in Polymer Alloys.

Shuichi Nojima and Tamaichi Ashida

Department of Biotechnology, School of Engineering, Nagoya University

The process of morphology formation in polymer alloys has been observed by small-angle X-ray scattering employing synchrotron radiation (SR-SAXS). The systems used are (1) a crystalline-amorphous diblock copolymer, where crystallization and microphase separation take place simultaneously and (2) a binary crystalline/amorphous blend, where crystallization and liquid-liquid phase separation occur. The SR-SAXS method has revealed new types of morphological transition in these polymer alloys which can not be observed by the conventional SAXS technique.

#### 1. はじめに

新しい物性・機能を発揮する材料として、'ポリマーアロイ' (Polymer Alloy) が注目を集めている<sup>1)</sup>。ポリマーアロイとは、合成高分子独特の多種多様な一次構造（分子量、分子量分布、分岐度、ブロック・グラフト共重合体、結晶性・液晶性・非晶性など）と系中に形成するナノレベルでの微細構造（または、高次構造）とを厳密に制御することにより、有益な性質の発現を目的とした

高分子新素材である。近年の科学技術の急速な発展、特に、指定された一次構造を持つ高分子を作るための各種合成法の進歩<sup>2)</sup>と微細構造形成過程を非破壊的に追跡可能にした技術的進歩<sup>3)</sup>とがこの分野の基礎・応用研究を飛躍的に発展させた。従来から材料中の微細構造を調べる方法の一つとしてX線小角散乱 (SAXS) 法が用いられてきた。しかし、入射X線強度が弱く1回の測定中に構造が大きく変化してしまうため、構造形成過程の追

跡には不適當であった。シンクロトロン放射 (SR) が利用可能となり測定時間が極端に短縮されたので、SR-SAXS法は構造形成過程の追跡に最有力な方法となった。この結果、ポリマーアロイ系の構造形成過程の研究がにわかに盛んになり、SR-SAXS法を測定手段とする数多くの論文が目につくようになった。さらにここで紹介するように、SR-SAXS法により初めて観察できた新しい構造形成過程もある<sup>4)</sup>。

本稿では、ポリマーアロイ系の微細構造形成過程の最近の研究成果について、専門分野外の方々に分りやすく紹介する。このために、まず、高分子系での微細構造の特異性と一般性とを概観し、次に、筆者らの最近の研究成果である相転移の複合効果による構造形成過程について解説する。なお、SR-SAXS測定は筑波・高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設 (Photon Factory, PF) BL-10Cにおいて行なわれたものである。X線小角散乱法の原理やPFにおける装置の仕様等については成書を参考にされたい<sup>5), 6)</sup>。

## 2. ポリマーアロイの微細構造形成因子

ポリマーアロイは高分子多成分系と訳されるが、厳密な定義はそれを扱っている立場により異なる。一般的には図1に示すように、(a)各種合成高分子の混合系、(b)異種高分子鎖を共有結合でつないだA-B (または、A-B-C, …等)型ブロック共重合体、(c)主鎖とは異なる化学組成の枝高分子鎖を共有結合でつないだA(B)<sub>n</sub>型グラフト共重合体、などを含む<sup>7)</sup>。A, B, C等はほぼ任意に選ぶことができるが、合成技術の点で必ずしもすべての組み合わせが可能なのわけではない。なお、(b), (c)系は分子量分布を無視すれば熱力学的には1成分系である。これらポリマーアロイの材料としての特徴は、(1) (分子量や分子量分布を含めた) 一次構造の多様性に加えて、(2) 各種相転移が一次構造のわずかな相違 (化学組成や分子量などのわずかな相違) に対して敏感であるこ

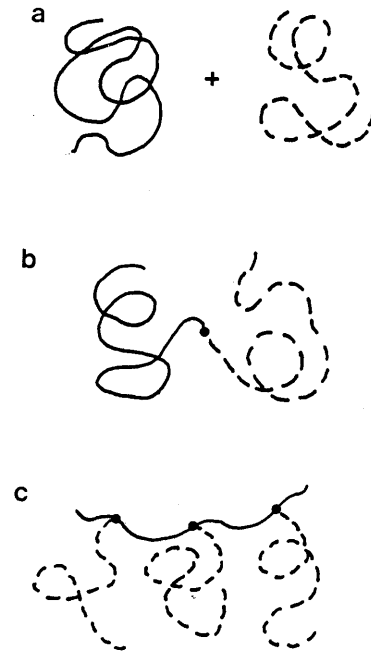


Fig.1 Classification of the polymer alloy.  
(a) physical blend of homopolymers (or copolymers).  
(b) A-B type block copolymer.  
(c) A(B)<sub>n</sub> type graft copolymer.

と、(3) 相転移が極めてゆっくりと進行するため、各段階での非平衡構造を容易に凍結できること、にある。したがって、ポリマーアロイ中に形成する微細構造は無数であり、考えも及ばない特異な性質を持つ材料の出現を期待させてくれる。

ポリマーアロイ中の代表的な微細構造形成因子としては、(1) 成分高分子鎖の結晶化、(2) ブロック・グラフト共重合体のマイクロ相分離、(3) 成分間の液-液相分離などがある。高分子系の特徴に焦点を当てて、まずこれらの因子により形成する微細構造について概観する。

### 2.1 結晶化<sup>8)</sup>

1本の高分子は非常に長く、熔融状態ではちょうどスパゲッティのように分子が互いにからまっている。(図2-a) この状態から高分子が結晶化する際には、低分子や金属の場合の様な完全結晶を作ることはほとんどない。これは、結晶化が系中の局所的な自由エネルギーの減少にともない進行

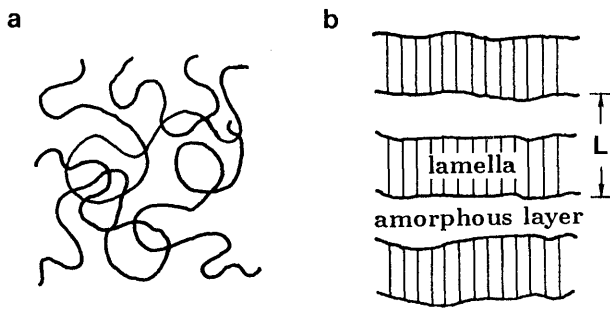


Fig. 2 Schematic illustration of (a) homopolymer melt and (b) alternating structure of lamellae and amorphous layers after crystallization.  $L$  represents the long spacing measured by SAXS.

し、系全体の熱力学的安定状態へ向って進行するのではないからである。この結果、出現する微細構造は図2-bに示すように、完全結晶相（ラメラ）と無定形相とのくり返し構造であり、SAXS法ではこのくり返し周期（長周期， $L$ ）に対応する波数位置に散乱極大が観察できる。1本の高分子は、ある部分はラメラ中に、また別の部分は無定形相中にある。系全体の結晶化度（ラメラの割合）は通常70%以下である。ラメラの厚さや結晶化度は結晶化条件（例えば、結晶化温度や用いた溶媒等）に密接に依存する。系中に異種分子（例えば、非晶性高分子や非晶性ブロック鎖）が存在する場合、これらは結晶化にともなってラメラ外に排出される。これらの異種分子は、結晶化の際の熱力学的因子と動力学的因子との折衷により、ラメラ間の無定形相にとどまるか、または、さらに大きな構造（例えば、球晶構造）の外に排除される。

このように高分子系の結晶化の特徴は、同じ合成高分子でもわずかな結晶化条件の相違により、大きく異なる微細構造が形成する点である。

## 2. 2 ミクロ相分離<sup>9)</sup>

A-Bブロック共重合体のA、Bブロック間に斥力が働く場合、これらのブロックは互いに分離しようとする。しかし、異種ブロック鎖同士は共有結合でつながれているので、マクロな相分離はできない。この結果、図3に概念的に示すような種々のミクロ相分離構造が出現する。共重合体中のAブロックの割合が増加するにつれて、A球→Aシリンダー→A、B交互ラメラ→Bシリンダー→B球と微細構造が変化する。分子量の整ったブロック共重合体では図3のミクロ相分離構造は非常に規則的になり、SAXS法では高次の回折ピークまで観察できる。均一状態とミクロ相分離構造間の転移温度 $T_S$ はブロック鎖間の相互作用パラメーターの大きさとブロック共重合体全体の分子量の積により決定される。したがって、分子量を調節することにより、任意の $T_S$ を持つブロック共重合体を得ることが可能である。

ブロック・グラフト共重合体の作るミクロ相分離構造の研究は近年盛んに行なわれている。特に、ブロック比の変化にともなう各構造間の転移現象や、構造の代表的な大きさの分子量依存性が研究の対象である。

## 2. 3 液-液相分離<sup>10)</sup>

複数の高分子成分（単独重合体やブロック共重

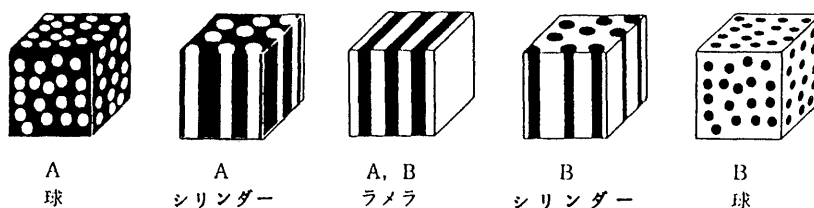


Fig. 3 Schematic illustration of microphase structures. The structure depends on the block ratio in the copolymer<sup>9)</sup>.

合体)を含むポリマーアロイでは、通常の多成分系材料の場合と同様、成分間の(マクロな)相分離を行なう場合がある。すなわち、スピノーダル分解、または、核化・成長により相分離が始まり、粗大化のメカニズムを経てマクロな2相に分かれようとする。ポリマーアロイ系では、温度を降下すると相分離する系(上限臨界共溶温度型, UCST型)だけでなく、温度を上昇すると相分離する系(下限臨界共溶温度型, LCST型)、および、UCSTとLCSTとを同時に持つ系も数多く存在する。(図4) LCST型相分離は成分高分子の自由体積の差に起因していると解釈されている。これらUCST, LCST型相図を持つポリマーアロイ系の相分離過程、特に、スピノーダル分解の初期過程は格好の研究対象であり、たくさんの研究例がある。

ポリマーアロイ系の相分離の特徴は、この液-液相分離が完了せず相分離過程のある段階で微細構造が実質的に凍結することである。逆に、相分離の適当な段階で構造を凍結させ、同じ化学構造を持つ材料から異なる物性を持つ高分子材料を作

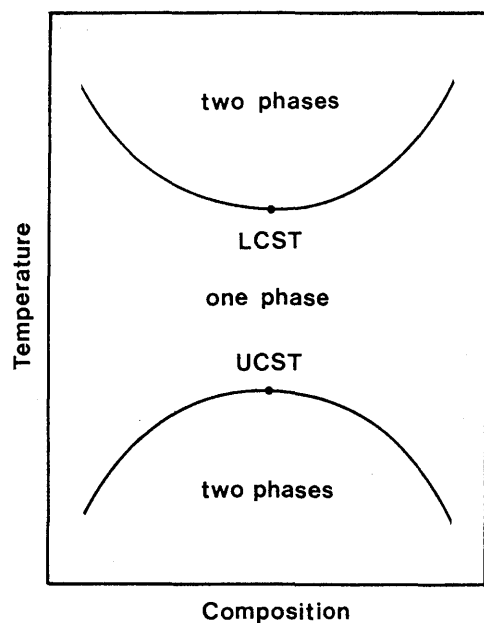


Fig.4 Typical phase diagram of the polymer alloy showing LCST- and UCST-types phase separation.

ることも可能である。

### 3. SR-SAXS法によるポリマーアロイ中の構造形成過程の解析

前節で示したように、高分子系では他の材料には見られない独特な微細構造形成因子がある。これまでのポリマーアロイ系の構造研究は、1つの因子が作用する系の微細構造や構造形成過程を扱ってきた。ここでは、実験結果を各種相転移理論や金属・無機系での結果と比較することにより、高分子系の相転移の特殊性と一般性とを議論してきた。しかし、実用的なポリマーアロイ系はほとんど多成分混合系であり、複数の相転移が協同して働く結果、想像を絶するほど複雑な微細構造が形成されるはずである。したがって、協同的な相転移による構造形成過程の研究は、相転移現象に対する学問的興味を引くだけでなく、実用的にも有益な情報を提供する。SR-SAXS法はこの構造形成過程の追跡に最適な方法である。以下では、筆者らによるSR-SAXS法を用いた構造形成過程の最近の研究例を紹介する。

#### 3.1 ブロック共重合体の結晶化とマイクロ相分離<sup>11) - 16)</sup>

結晶性鎖を含むブロック共重合体では、共重合体自身のマイクロ相分離(図3)とブロック鎖の結晶化(図2)とが同時に起こり、特異な構造形成過程出現の可能性がある。

$\epsilon$ -カプロラクトン-ブタジエン(結晶性-非晶性)2元ブロック共重合体(PCL-*b*-PB)は、その分子量とブロック比とを適当に調節することにより、種々のマイクロ相分離構造を作り出すことができる。また、ブロック共重合体のマイクロ相分離温度 $T_s$ をPCL鎖の融解温度 $T_m$ より低く(または、高く)することも可能である<sup>14)</sup>。この系を高温(均一状態)から急冷した時の微細構造形成過程の例を図5-a, bに示す。図5-aは $T_s$ と $T_m$ とがともに40°C付近にある共重合体でのSR-SAXS

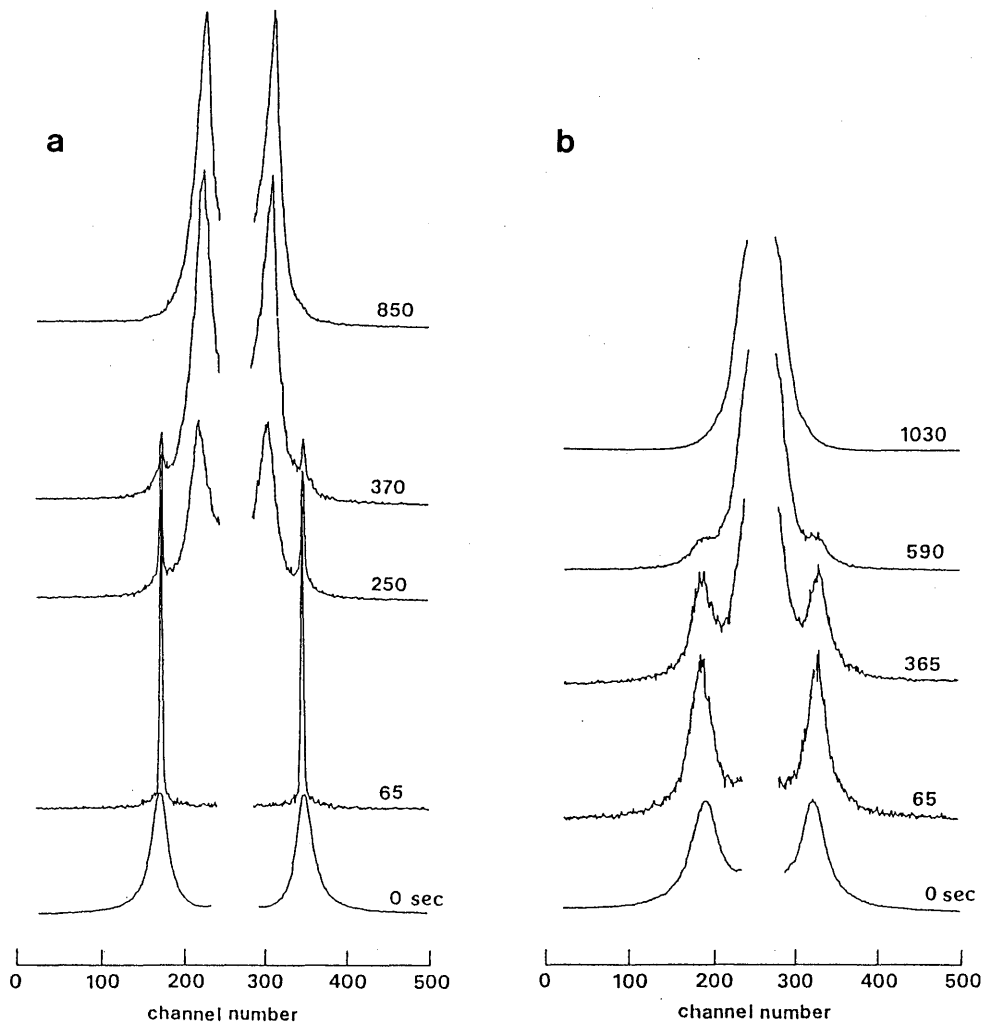


Fig.5 Time-resolved SAXS curve plotted against channel number for the PCL-*b*-PB copolymers quenched from ca. 55 °C into (a) 28.7 and (b) 21.0 °C<sup>14)</sup>. The melting temperature of the PCL block is about 42 °C. The spinodal temperature of microphase separation  $T_s$  is ca. 40 °C for (a) and below 20 °C for (b). Channel number 258 corresponds to the zero angle, and the SAXS curve is symmetrical against this channel. The numerals in the figure represent the time after the sample was quenched from the melt.

曲線の時間変化である。融解状態 ( $T_m$  以上の温度) では、均一ブロック共重合体の Correlation Hole Effect に起因する散漫散乱ピークが有限の角度に観察される。急冷直後、この散漫散乱ピークは鋭い回折ピークへと変化し (65sec), 系中に規則的なマイクロ相分離構造が形成したことを示す。さらに時間が経過すると、この回折ピーク強度は徐々に減少し、同時に低角側に強い散乱ピークが出現する。(250sec) この低角側の散乱ピークは、熱測定の結果より、PCL鎖の結晶化にもとづいて

いることが分かり、系中には図2-bのラメラくり返し構造が形成している。最終的には回折ピークは消え、マイクロ相分離構造がラメラ繰返し構造に完全に置き換わる。(850sec) すなわち、ラメラくり返し構造の方がマイクロ相分離構造に比べ、熱力学的に安定な状態である。マイクロ相分離はエネルギー障壁のない自発的な相転移である。一方、結晶化は核形成のための誘導時間が必要である。この短い誘導時間の間だけ系中にマイクロ相分離構造が出現し、やがて結晶化によりこのマイクロ相

離構造は破壊される。SR-SAXS法により初めて観察できた構造転移過程である。一方、図5-bは $T_s$ が $T_m$ より十分低いところにある共重合体での結果である。融解状態では、図5-aと同様、均一ブロック共重合体からの散漫散乱ピークが現われる。急冷後しばらくすると、さらに低角側に強い散乱が現われ、時間と共にその強度が増大していく。最終的には低角側の強い散乱のみになる。図5に示したSR-SAXS曲線の時間変化が意味する微細構造変化と電子密度変化は図6の様に概念的に描くことができる。図5-aの試料では急冷にともない、系中の微細構造が図6-a $\rightarrow$ b $\rightarrow$ cと変化する。一方、図5-bの試料では、図6-a $\rightarrow$ cと変化

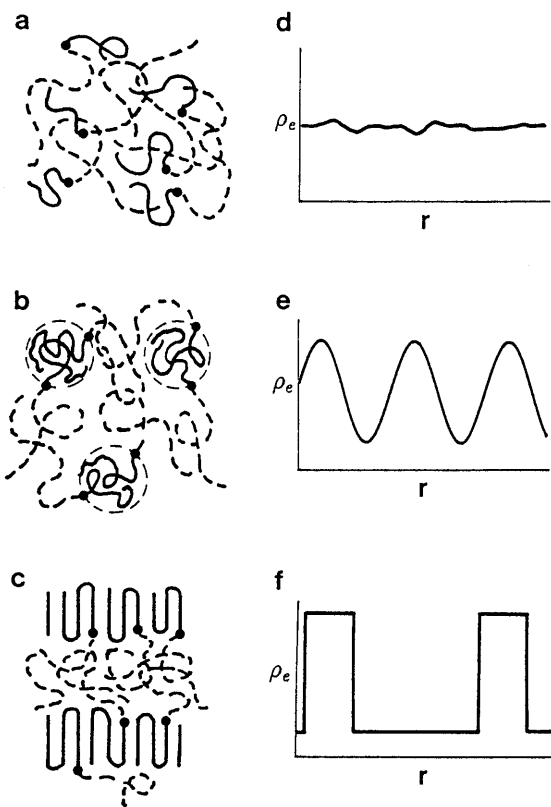


Fig.6 Schematic illustration of the morphology and the corresponding electron density profile during phase transition of the present copolymer<sup>14)</sup>. The copolymer in a homogeneous state (a) changes into a micellar structure (b) just after quenching and finally into an alternate structure consisting of lamellae and amorphous layers (c). In parts (d) - (f), the ordinate is the electron density  $\rho_e$  and the abscissa is the distance  $r$ .

し、マイクロ相分離構造は出現しない。

以上の様に、結晶性鎖を持つブロック共重合体系では、最終微細構造はブロック鎖の結晶化のみに依存し、マイクロ相分離構造の影響は現われない。しかし次に示すように、構造形成の途中に出現するマイクロ相分離構造は、構造形成過程の個性として現われてくる。

(ラメラくり返し構造にもとづく) 散乱ピーク強度と(マイクロ相分離構造にもとづく) 回折ピーク強度の時間依存性の例を図7に示す。散乱ピーク強度は時間と共にS字状に増加する。一方、回折ピーク強度は逆S字状に減少し、両者はちょうどその強度が1/2になる所で交わる。このことはマイクロ相分離構造からラメラくり返し構造へ移行する際には、広範囲にわたる第3の構造(例えば、均一状態)が出現しないことを示す。散乱ピーク強度が最終値の半分になるまでの時間 $t_{1/2}$ (すなわち、回折ピーク強度が初期値の半分になるまでの時間)は構造形成速度の目安となる。図8はこの $t_{1/2}$ を種々の分子特性をもつPCL-b-PBについて構造形成温度 $T_c$ に対してプロットしたものである。いずれの共重合体も $T_c$ の増加と共に著しく結晶化速度が遅くなる。また、ブロック共重合体の結晶化は、同一 $T_c$ でのPCL単独重合体の結晶化に比べ

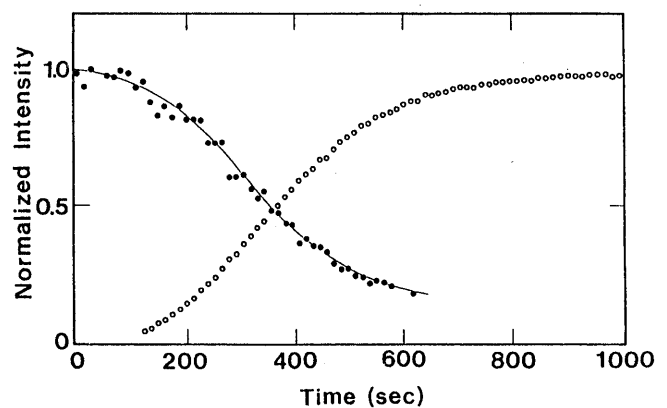


Fig.7 Normalized intensities for the microphase separation (●) and crystallization (○) plotted against time at  $T_c = 26.5^\circ\text{C}$ <sup>14)</sup>. The curves meet each other at half of their maximum intensities.

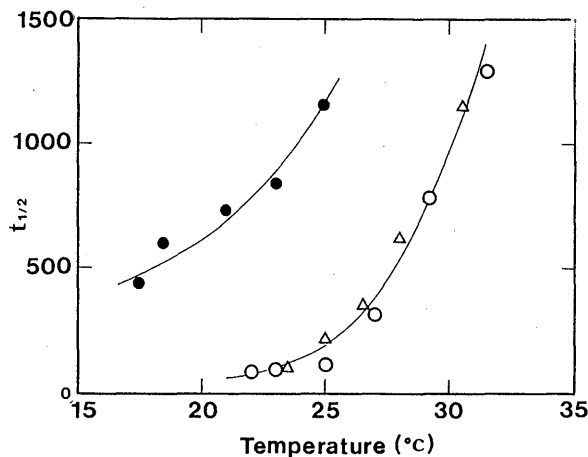


Fig. 8 Half-time of crystallization,  $t_{1/2}$ , plotted against  $T_c$  for the PCL-*b*-PB copolymers<sup>14)</sup>. The open symbols (○, △) represent the result for the copolymers with the microphase separation just before crystallization and closed symbol (●) represents the result for the copolymer with no microphase separation.

て極めて遅いが、結晶化前にマイクロ相分離する共重合体の方がマイクロ相分離しない共重合体よりも結晶化が速い。結晶化前にマイクロ相分離する共重合体では、結晶性成分はすでに凝集している。一方、均一なブロック共重合体では、結晶化のために結晶性成分が拡散・凝集しなければならない。この差が結晶化速度の相違に寄与しているであろう。さらに、結晶化前にどのようなマイクロ相分離構造が形成しているかが以後の結晶化過程に重大な影響を及ぼすはずである。なぜならば、構造の再配列の速度は、前もって存在する構造の形状等に依存するからである。現在、これらの解析が進行中である<sup>17)</sup>。

### 3.2 結晶性/非晶性2成分ポリマーアロイ系の構造形成過程<sup>18) - 22)</sup>

非相溶な結晶性高分子/非晶性高分子2成分系では、成分高分子の結晶化(図2)と成分間の液-液相分離(図4)とが同時に起こり得る。このような相転移は金属・無機系で数多く知られているが、高分子系には次の様な特徴がある。(1) 高分

子の結晶化では完全結晶が形成されず、結晶(ラメラ)と結晶との間に無定形相が形成される。この無定形相は熱力学的な安定相ではないが、結晶化の際には必ず現われ、あたかも1つの独立相の様に振るまい構造形成過程をより複雑にしている。(2) 構造形成に要する時間は無限であり、実質的にはある段階でその構造が凍結してしまう。したがって、ラメラ間の無定形相を考慮に入れた微細構造形成過程を完全に把握できれば、構造を制御・凍結することにより、様々な物性を持つポリマーアロイ系を作り出すことが可能である。

ポリ(ε-カプロラクトン)(PCL, 結晶性)/ポリスチレンオリゴマー(PSO, 非晶性)2成分系はUCST型相図を持つポリマーアロイである<sup>19) - 20)</sup>。PCLホモポリマーとPCL/PSO = 60/40の試料をPCLの融点以上の均一状態から急冷した時のSR-SAXS曲線の時間変化を図9に示す。両試料のSR-SAXS曲線とも $S \sim 0.07 \text{ nm}^{-1}$ 付近にラメラくり返し構造に起因する散乱ピークが現われ、時間と共にその強度は増大していく。すなわち、結晶化が進行し、系中に高分子独特の微細構造(図2-b)が増加しつつあることを示している。ポリマーアロイの場合にはこの散乱ピークに加えて、低角側にも強い散乱が現われ、時間と共にその強度が強くなっていく。微細構造の詳細な解析により、系中に形成する微細構造を図10のように概念的に描くことができる。図9-bの低角側の散乱は(ラメラくり返し構造からなる)結晶領域と(ラメラを含まない)無定形領域との電子密度差から生じていると解釈でき、一方、 $S \sim 0.07 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱ピークは結晶領域中のラメラと無定形相とのくり返し構造に起因するものである。

散乱強度曲線の時間変化を詳細に検討することにより、ポリマーアロイ系の構造形成過程を評価することができる。図11はラメラくり返し構造から生ずる散乱ピーク強度の時間依存性を示している。図から明らかなように、非晶性成分の割合が増加するほど、また、結晶化温度が高くなるほど

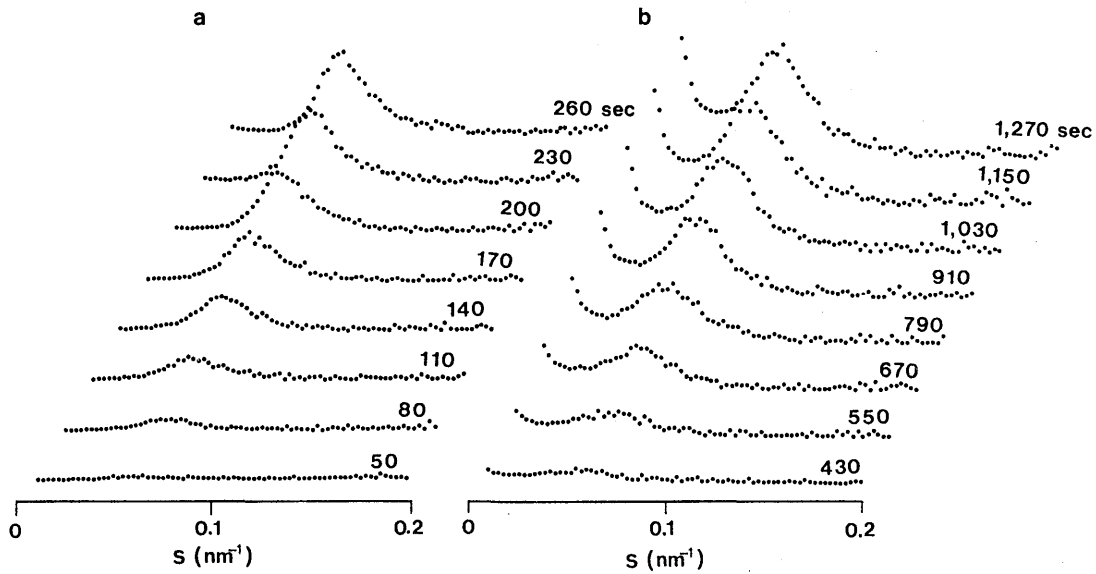


Fig.9 Time-resolved SAXS profiles during morphology formation at 40 °C for the blend with (a) PCL/PSO = 100/0 and (b) = 60/40<sup>22)</sup>. The SAXS intensity is corrected for the Lorentz factor. The numerals in the figure represent time from the beginning of morphology formation.

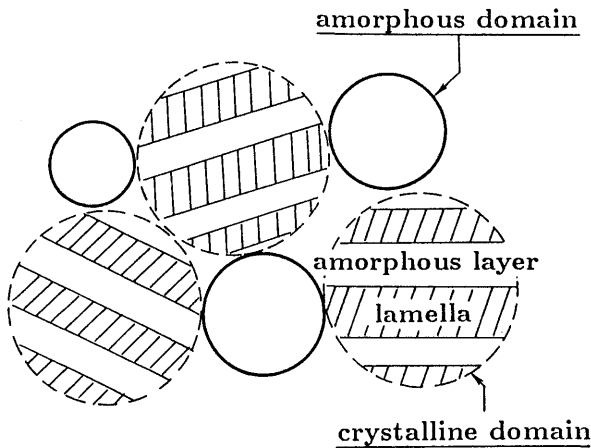


Fig.10 Schematic illustration showing the two-phase structure consisting of the crystalline and amorphous regions<sup>21)</sup>. The crystalline region comprises alternate stacks of lamellae and amorphous layers. The amorphous region is mainly composed of amorphous component, PSO. The proportion of this two-phase structure in the system increases with time from the beginning of morphology formation.

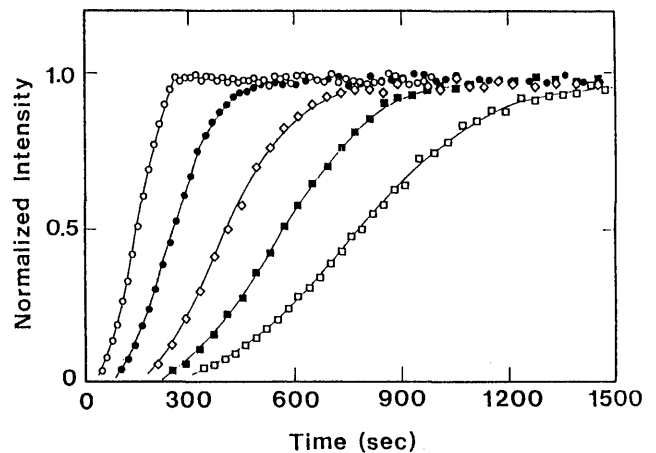


Fig.11 Normalized intensity maximum plotted against time for the blend crystallized at  $T_c = 40^\circ\text{C}$  with PCL/PSO = 100/0 (○), 90/10 (●), 80/20 (◇), 70/30 (■), and 60/40 (□)<sup>22)</sup>

微細構造形成に時間がかかる。しかし、構造形成に要する時間を各組成・温度に固有の値で還元すると、これらの曲線は図12に示すように1本のマスターカーブとなる。このマスターカーブ中に

は、PCL単独重合体の結晶化過程も含まれているので、(成分間の相分離ではなく) PCL鎖の結晶化がポリマーアロイ中の構造形成速度を支配していると結論できる。

一方、形成する微細構造の詳細は、PCLの結晶化と成分間の液-液相分離との折衷により決定される。図13は系全体の結晶領域の割合(●)と2相



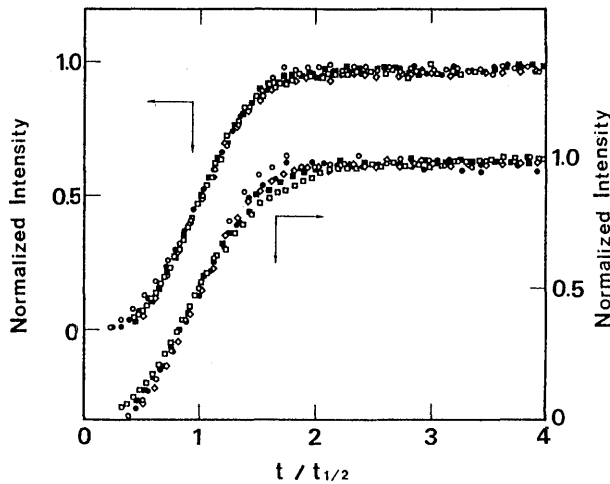


Fig.12 Normalized intensity maximum plotted against reduced time,  $t / t_{1/2}$ . In the upper curve, the data points are obtained from the blends crystallized at  $40^\circ\text{C}$  with PCL/ PSO = 100/0 ( $\circ$ ), 90/10 ( $\bullet$ ), 80/20 ( $\diamond$ ), 70/30 ( $\blacksquare$ ), and 60/40 ( $\square$ ). In the lower curve, the data points are from the blend with PCL/ PSO = 80/20 crystallized at  $T_c = 30.0$  ( $\circ$ ),  $35.0$  ( $\bullet$ ),  $39.5$  ( $\diamond$ ),  $41.0$  ( $\blacksquare$ ) and  $42.5^\circ\text{C}$  ( $\square$ )

領域（結晶領域と無定形領域）中での無定形領域の割合  $\theta$  ( $\circ$ ) の時間変化を表わしている。前述の様に、結晶領域の割合は時間と共に増加し、やがて一定となる。一方、 $\theta$  は構造形成過程を通じてほぼ一定である。これは構造形成の初期より図10の微細構造が出現し、2相領域に対する無定形領域の割合をほぼ一定に保ったまま、系中の2相の割合が増加していくことを示している。図14に  $\theta$  の組成依存性と温度依存性を示す。 $\theta$  は組成に対して大きく変化するが、温度に対しての変化は小さい。これらの解析結果より、微細構造形成過程の細部や最終構造はPCLの結晶化と成分間の液-液相分離が互いに親密に影響を及ぼした結果であることが分かる。

以上の結果をもとに、金属・無機材料における相図例を参考にして本系での相図を描くと図15の様になる。ここで、Lは均一領域、 $L_1 + L_2$ は液-液相分離領域、 $L + C$ は固（完全結晶）-液相分離領域である。温度  $T_1$  ではA、B、Cの3相が共

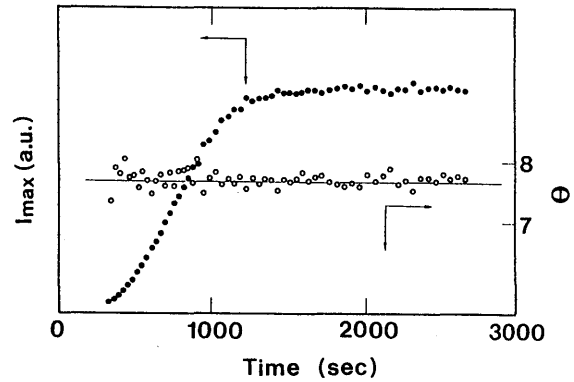


Fig.13 Intensity maximum  $(s^2)_{\max}$  ( $\bullet$ ) (proportional to the crystalline region) and  $\theta(t)$  ( $\circ$ ) (proportional to the amorphous region in the two-phase structure) plotted against time for the blend with PCL/ PSO = 60/40 at  $T_c = 40.0^\circ\text{C}$ <sup>22)</sup>.  $\theta(t)$  is almost constant throughout the morphology formation within the experimental error.

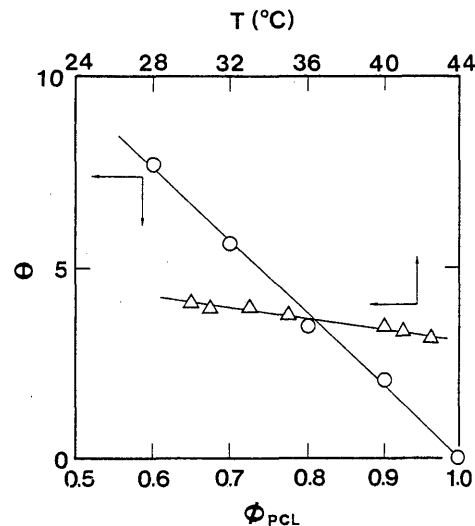


Fig.14  $\theta(\infty)$  plotted against  $T_c$  for the blend with PCL/ PSO = 80/20 ( $\triangle$ ) and against PCL composition,  $\phi_{\text{PCL}}$ , at  $T_c = 40.0^\circ\text{C}$  ( $\circ$ )<sup>22)</sup>.

存する。高分子系の場合完全結晶相は形成されず、図2に概念的に示すラメラくり返し構造が必ず出現する。この無定形相も構造形成過程においてある程度まで非晶性成分を収容することが可能である。したがって、図15のMで示すように、ラメラ間の無定形相を相図に加えることは、構造形成過程で起こる現象を理解するのに有用であろう。この第3の相は、熱力学的に安定ではなく、

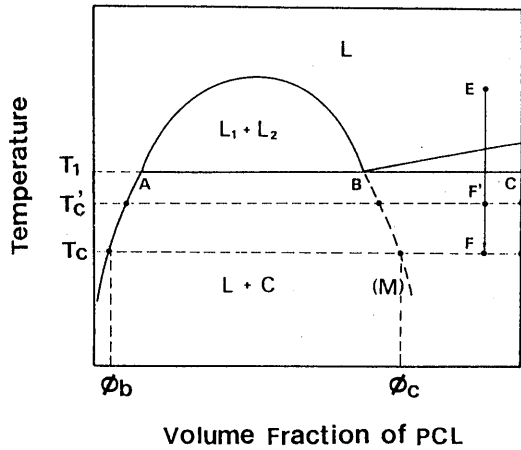


Fig. 15 Schematic illustration of the phase diagram with crystallization and liquid-liquid phase separation<sup>22)</sup>.

構造形成の際の動力学因子によってその組成が変化し得る。たとえば、Eの均一試料をFに急冷した場合、系中にはPCLラメラ、組成 $\phi_c$ を持つ（ラメラ間の）無定形相、組成 $\phi_b$ を持つ無定形領域の3相が出現する。この相図をもとに考えると、今まで得られた結果（例えば、図14）はすべて矛盾なく説明可能である。従来ポリマーアロイ系での構造形成過程は、結晶性高分子がまず結晶化し、非晶性高分子はラメラ間や結晶領域外に強制的に追い出され、最終的に結晶領域と無定形領域とからなる微細構造が形成されると考えられてきた。SR-SAXS法を用いた本研究の結果、ポリマーアロイ系においても結晶化と液-液相分離が同時に作用し、その微妙なバランスにより最終微細構造が形成していくことが明らかとなった。

3.3 ブロック共重合体/ホモポリマーアロイ系<sup>23) - 26)</sup>

ブロック共重合体/ホモポリマー2成分ポリマーアロイ系では、ブロック共重合体のマイクロ相分離（図3）と成分間の液-液相分離（図4）とが協同的に作用する可能性がある。それぞれの相転移は成分高分子の分子量やブロック比に大きく依存するので、構成成分が同じでも様々なタイプの相図が予想される。

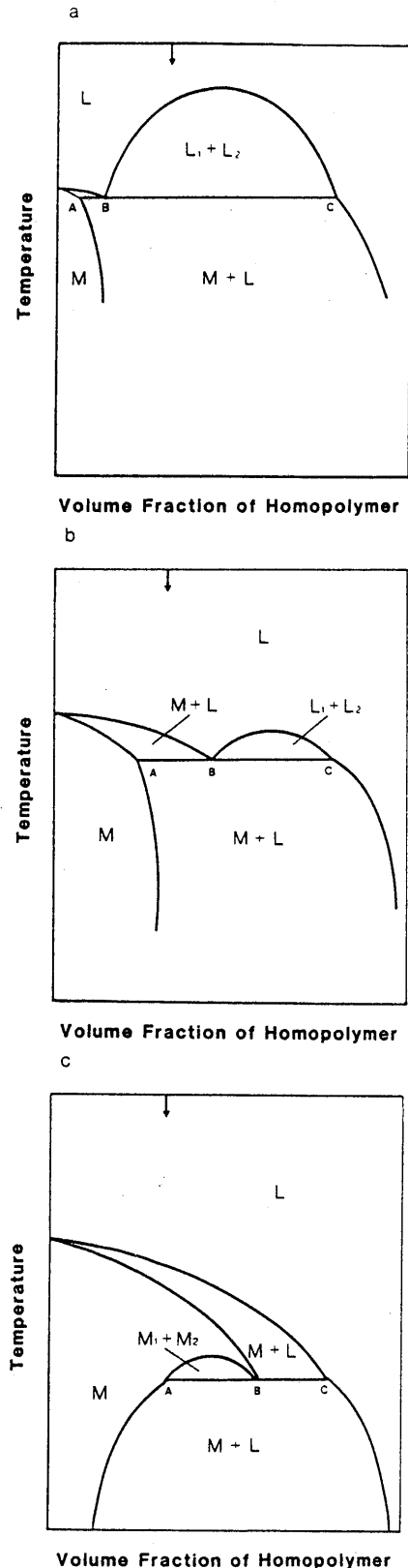


Fig. 16 Schematic illustration of phase diagrams expected for the mixture of styrene-butadiene diblock copolymer with polystyrene<sup>24)</sup>. Diagrams (a), (b), and (c) represent cases with successively lower molecular weight polystyrene.

スチレン-ブタジエン2元ブロック共重合体/ポリスチレン2成分系で予想される相図を図16に示す。図16-a, b, cは同一のブロック共重合体を用い、ポリスチレンの分子量を徐々に減少させた時の予想される相図の変化である。ここで、 $L_1 + L_2$ は成分間の液-液相分離領域を、 $L + M$ は液相とマイクロ相分離相との共存相を、 $M_1 + M_2$ は2種類のマイクロ相分離相の共存領域を表わす。予想される相図は非常に複雑で、成分の分子量を変えただけでも大きくその様相が変わることが分かる。

これらの系での構造形成過程に関する研究は現在まったく行なわれていない。図16に示す相図の妥当性が十分に吟味されていないこと、マイクロ相分離領域の厳密な測定が困難なこと、相図の奥深くへ急冷することが難しいこと、などによる。今後これらの複雑な相図を持つポリマーアロイ系での微細構造や構造形成過程の研究が進展するであろう。

#### 4. おわりに

本稿では、SR-SAXS法を用いた筆者らの最近の研究例を中心に紹介した。これらはポリマーアロイ中の微細構造や構造形成過程に関する研究例のほんの一部であり、まだ手のつけられていない数多くの興味ある現象がある。SR-SAXS法はここ数年で本格的な利用が可能となった新しい測定手段であり、この方法を用いた構造形成過程の研究がますます増加するであろう。これにともない、新しい機能・物性を持つポリマーアロイ系が開発されるばかりでなく、要求された機能を発揮できるようなポリマーアロイの材料設計も近い将来現実となろう。この分野の今後の進展に期待したい。

本稿で記した研究を遂行するにあたり、研究の様々な段階でお世話になった多くの方々に感謝します。SR-SAXS測定はPF共同利用実験課題(90-061, 91-245)として行なわれたものです。

PF・小林克己先生、および、PF BL-10C ワーキンググループの方々にも深く感謝します。

#### 5. 文献

- 1) 例えば、高分子学会編：先端高分子材料シリーズ 3 高性能ポリマーアロイ (丸善, 1991).  
L. A. Utracki 著 西敏夫訳：ポリマーアロイとポリマーブレンド (東京化学同人, 1991).
- 2) 例えば、鶴田禎二, 川上雄資：高分子設計, (日刊工業新聞社, 1992).
- 3) 例えば, R. Gehrke: Top. Curr. Chem., **171**, 111 (1989).
- 4) 野島修一：高分子加工, **41**, 321 (1992).
- 5) 例えば, O. Glatter and O. Kratky, Eds.: Small Angle X-ray Scattering, (Academic Press, New York, 1981).
- 6) 高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 共同利用実験応募資料.
- 7) 例えば, 高分子の相溶化と評価技術, (技術情報協会, 1992).
- 8) 例えば, L. Mandelkern: Crystallization of Polymers, (Mcgraw-Hill, 1964).
- 9) 例えば, S. L. Aggarwal Ed: Block Copolymers, (Plenum Press, 1970).
- 10) 例えば, T. Nose: Phase Transitions, **8**, 245 (1987).
- 11) K. C. Douzinas, R. E. Cohen, and A. F. Halasa: Macromolecules, **24**, 4457 (1991).
- 12) C. A. Veith, R. E. Cohen, and A. S. Argon: Polymer, **32**, 1545 (1991).
- 13) S. Ishikawa, K. Ishizu, and T. Fukutomi: Polym. Comm., **32**, 374 (1991).
- 14) S. Nojima, K. Kato, S. Yamamoto, and T. Ashida, Macromolecules: **25**, 2237 (1992).
- 15) S. Nojima, M. Ono, and T. Ashida: Polymer Journal, **24**, 1271 (1992).
- 16) B. Li and B. Huang: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **30**, 727 (1992).
- 17) S. Nojima, H. Nakano, and T. Ashida: manuscript in preparation.
- 18) W. R. Burghardt: Macromolecules, **22**, 2482 (1989).
- 19) H. Tanaka and T. Nishi: Phys. Rev., **A39**, 783 (1989).
- 20) S. Nojima, Y. Terashima, and T. Ashida: Polymer, **27**,

- 1007 (1986).
- 21) S. Nojima, K. Satoh, and T. Ashida: *Macromolecules*, **24**, 942 (1991).
- 22) S. Nojima, K. Kato, M. Ono, and T. Ashida: *Macromolecules*, **25**, 1922 (1992).
- 23) R. J. Roe and D. Rigby: *Adv. Polym. Sci.*, **82**, 103 (1987).
- 24) S. Nojima and R. J. Roe: *Macromolecules*, **20**, 1866 (1987).
- 25) S. Nojima, R. J. Roe, D. Rigby, and C. C. Han: *Macromolecules* **23**, 4305 (1990).
- 26) C. K. Kang and W. C. Zin: *Macromolecules*, **25**, 3039 (1992).

## キーワード

### 相互作用パラメーター (Interaction Parameter)

高分子溶液を記述するための格子理論 (Flory-Huggins 理論) で導入された, 異なるセグメント間の相互作用エネルギーに関する因子。無次元量であり,  $\chi$  パラメーターとも呼ばれる。異種セグメント間に斥力が働く場合は  $\chi > 0$ , 引力が働く場合は  $\chi < 0$  である。実際には, 格子理論で評価が不十分なエントロピー的寄与も含まれている。ポリマーアロイ系での (ミクロ, または, マクロ) 相分離の臨界温度は高分子全体の重合度を  $N$  とすると  $\chi N$  で決定される。

### Correlation Hole Effect

均一状態にある A-B<sub>2</sub> 元ブロック共重合体中での濃度ゆらぎの大きさは, この高分子のコンフォメーションと密接に関連している。すなわち, 1本の共重合体の慣性半径を  $R_g$  とすると  $\Lambda > R_g$  なるゆらぎ  $\Lambda$  は, 共重合体が引き伸ばされたコンフォメーションをとらなければならない, 起こりにくい。したがって, 均一ブロック共重合体からの散乱強度  $I(q)$  は  $R_g$  に対応する波数  $q_m$  で最大値をとる。なお, この散乱強度曲線も Ornstein-Zernike 型  $I(q) = I(q_m) / (1 + \xi^2(q - q_m)^2)$  で近似できる。