

図 本館

三成分ブロック共重合体の合成
並びにその物性

名古屋大学図書
和 915599

1983年

松下 裕 秀

目次

第1章 序論

- 1-1 緒言 1
- 1-2 本研究の目的と本論文の構成 5

第2章 三成分ブロック共重合体の合成とキャラクタリゼーション

- 2-1 序 7
- 2-2 ポリ(4-ビニルベンジルジメチルアミン) 8
- 2-3 二成分ブロック共重合体 8
 - 2-3-1 スチレン, 4-ビニルベンジルジメチルアミンを含む
ブロック共重合体
 - 2-3-2 イソプレン, 4-ビニルベンジルジメチルアミンを含む
ブロック共重合体
- 2-4 三成分ブロック共重合体 12
 - 2-4-1 三成分三元ブロック共重合体
 - 2-4-2 三成分五元ブロック共重合体

第3章 部分ラベル試料の合成とキャラクタリゼーション

- 3-1 序 16
- 3-2 スチレン-d₈モノマーの精製 16
- 3-3 スチレン-d₈を含むポリスチレン 18
- 3-4 スチレン-d₈-イソプレンブロック共重合体 22

第4章 多成分ブロック共重合体のモルフォロジー

- 4-1 序 24
- 4-2 電子顕微鏡観察用試料の作製 24
- 4-3 二成分ブロック共重合体のモルフォロジー 25
- 4-4 三成分ブロック共重合体のモルフォロジー 27

- 4-4-1 三相構造の観察
- 4-4-2 組成,キャスト溶媒によるモルフォロジーの変化
- 4-4-3 ABC型とBABCB型のモルフォロジーの比較

第5章 高分子の部分鎖の広がり

- 5-1 序 41
- 5-2 装置及び測定 42
- 5-3 データ解析 43
- 5-4 部分鎖の膨張 46

第6章 結語 52

参考文献 55

発表論文 59

謝辞 60

第1章 序論

1-1 緒言

今世紀中盤からの科学技術の革命的進歩において合成高分子を中心とした高分子及びその科学は、非常に重要な役割を果たしてきた。その結果、高分子は現代人と縁の切れないものとなり、現代生活の隅々に浸透している。

現代高分子化学の源流は Staudinger と Carothers にある。彼らの初期の研究から Ziegler, Flory を経て半世紀余が過ぎた今、高分子化学は高度に細分化し、単独高分子の化学はほぼ終わったと思われる程に発展してきた。したがって、近年では多相系高分子の必要性が高まり、産学両面から積極的にそれらについての研究が行われ、多くの実用的成果を得ると共に、現在日進月歩で研究が進んでいる状況である。

その一つにブロック共重合体がある。ブロック共重合体は、二つ以上の化学的に異なる物質を一つの分子鎖中にあるシーケンスとして含む線状の高分子であり、成分鎖の長として表現し得ない。多くの特徴的で有用な性質を示すため、かねてより注目を集めている。工業的には例えばスチレン-ジエンの組み合わせに代表されるように常温で硬い成分と軟らかい成分を持つものは熱可塑性弾性体として重要であるし、相溶剤や非相溶ホモポリマーの乳化剤等として広く用いられている。また身近なところではエチレン-プロピレンブロック共重合体が耐衝撃性樹脂として我々の毎日の生活に役立っている。ブロック共重合体の応用としては、ポリジメチルシロキサンを含むものが、医用高分子材料として考えられたり、マイクロ相分離構造を利用し、陽イオン交換樹脂

脂相と陰イオン交換樹脂相からなる荷電モザイク膜を志向した研究も進められている。

学問的観点からはブロック共重合体の基本的性質について種々の研究がなされている。その内容をみると、i) 固体のモルフォロジーに関する研究 ii) 溶液中及び固体中の分子形態の研究 iii) ミクロ相分離の形成過程に関する研究、iv) 濃厚溶液、固体の粘弾性に関する研究 v) 成分鎖の相溶性に関する研究 などが主なものとしてあげられる。ここでは、そのうち i) ii) の研究に限定して議論する。

ブロック共重合体は成分鎖が非相溶であれば熱力学的要請により濃厚溶液中及び固体中でミクロ相分離構造と呼ばれる多相構造を形成するこゝがよく知られている。

この不均一構造については、その様式が構成各鎖の組成により系統的に変化するこゝが Molau¹ により示された。またブロック共重合体のミクロ相分離理論に関する熱力学的アプローチは Meier² により初めてなされ、その後多くの研究者により、理論の改良、修正がなされている。その中で、Helfand³ の理論が系統的かつ一般性を持つているように思われる。

ミクロ相分離構造についての研究は主に電子顕微鏡観察、X線小角散乱の測定により行なわれる。多くの研究があるが、その中で、Gallot⁴、河合ら⁵ の研究が尤も組織的であり、二成分ブロック共重合体についてはその組成によりモルフォロジーが Molau の定律にほぼ一致して変化するこゝが明らかにされている。また、特定の構造、殊に交互ラメラ構造を形成する場合には、Helfand の理論計算結果と定量的にもほぼ一致した構造が観察されている場合もある⁶。これらの研究において二成分ブロック共重合体のモルフォロジー形成の因子について充分に明らかにされた

語ではないか。二成分共重合体についての研究からは、詳しい
 情報がこれ以上あまり望めない。そこで視野を広げ、二成分
 各々とは非相溶なもう一つの成分を加えることにより、つまり三
 成分にすることにより、ブロック共重合体のモルフォロジー形成に関
 する新しい情報が得られることが期待できる。三成分ブロッ
 ク共重合体はこのようにモルフォロジーの研究一つだけをとって
 みても有用な成果が期待されるが、合成上、明確な構
 造を持つ純粋な試料を得るには多くの困難を伴う
 ため、その研究は最近の緒についていた⁷⁻¹⁰ 今後の研
 究に待たれるところが多い。

また、三成分ブロック共重合体合成の手法を応用するとホモポリ
 マーあるいはブロック共重合体の一部に重水素化部を取り入れた
 試料の合成が可能である。これらの試料は分子形態の研究
 において殊に注目される。すなわち、ブロック共重合体の分子形
 態に関する知見を得るには、光散乱、X線小角散乱、中性子
 散乱による散乱実験が用いられるが、この場合分子の一部の
 みを観察する必要のある。散乱能の差を利用し、分子鎖の一部
 のみの挙動を観察するには中性子散乱が特に優れている。
 この比較的新しい強力な測定手段によると、重水素ラベル法
 を用いて溶液中だけでなく固体中の分子鎖の一部の挙動も
 明らかにされる。

重水素ラベル法をホモポリマーに適用すると熱力学的性質
 をほとんど変えずに高分子の部分鎖の形態を明らかにする
 ことができる。高分子鎖の拡がりについては多くの研究がある。
 ① 溶液中及び固体中では高分子鎖は理想鎖として振舞い、
 そのセグメント分布はガウス統計に従う。これはこれらの状態
 下での部分鎖にも成り立つのだろうか。一方良溶液中では、高
 分子鎖は多かれ少かれ排除体積効果により拡がり、非
 ガウス鎖になっている。この分子全体の拡がり方については種々

の疑論があり、¹²⁻¹⁵ その実体が「何」明らかにならなければならないが、その様式については何ら明らかにされてはいない。固体中の分子も含め、その分子の拡がり方の様式を調べるためには部分鎖の状態を観察する必要があるが現在までのところ、これについては試料の合成、調製法が困難なために計算機実験があるのみで、¹⁶ 推測の域を出てはいない。したがって明確な構造をもつ部分ラベル試料が調製できれば、種々の状態下での部分鎖の拡がり方が測定可能になり、高分子鎖のコンフォメーションについての情報がより正確になる。特に良溶媒中の高分子の場合には排除体積効果の実体が明らかにされることか期待される。

部分ラベル試料に関する研究は、フランスの CNRS 研究所の Benoit を中心とする研究グループの先駆的な研究があり、約十年前より高分子分子論の長年の課題であった多くの問題について取り組まれ、数々の有用な成果が得られていす。¹⁷⁻¹⁹

その中には部分ラベルポリスチレンについての研究もあるが、部分鎖の拡がりについては何も議論されず、correlation hole¹⁹ による散乱強度の極大について議論されている。²⁰ またブロック共重合体の分子形態についてはスチレン-イソプレンの組み合わせについて広範に行なわれているが、²¹ 試料の調製が充分でなく、明確な結論は得られていない。また Han によるスチレン-メチルメタクリレートについての実験もあるが、²² 物質の組み合わせが悪く、参考程度のものである。

この種の実験では、二成分にして三成分にして重合段階で分子構造についての規制が充分行われ、しかも分子特性評価が充分に行われた試料を用いることが不可欠である。そして、条件にかたう試料が準備されれば、分子形態の研究ばかりでなく、ブロック鎖の相溶性の研究、ミクロ相分離構造の界面の研究へと研究の範囲が拡張される。

一方、測定面にも大きな問題がある。それは中性子散乱実験のためには国家規模の予算を要する非常に高価な原子炉が必要であり、現在稼働中の小角散乱装置は世界でも数える程しか無いことである。したがって現状では装置を持つことが出来れば測定のお機に恵まれない。しかし世の動向、研究の重要性を考えると近い将来、日本でもこの装置が揃えられる日が来るものと予想される。

1-2 本研究の目的と本論文の構成

1-1 で述べたように三成分ブロック共重合体が純度良く得られればブロック共重合体の種々の基本的性質の研究を進める上で大いに役立つことが期待されると共に多成分高分子への新展望も開ける。

ブロック共重合体の基本的性質を論じるためには、用いる試料は分子構造が均一なもの、つまり分子量分布、組成の分布はできる限り狭いのが望ましく、かつその分子特性評価は充分でなければならぬ。ところが三成分ブロック共重合体についてその特徴を生かすかつこの要求に応じられる物質の組み合わせはごく限られている。従来の二成分共重合体の代表はスチレン-ジエンの組み合わせであるが、相溶性をはじめとする物理化学的性質を考慮に入れ、また応用面での発展性を考えると、第三の成分は極性物質であることが望ましい。

ラジカル重合法の進歩により多くの極性物質についても分子量分布の狭い試料が得られるようになってきた。しかしブロック共重合体において順番を問わず定量的に試料を与える物質はほとんどない。

また、部分重水素ラベル鎖は、合成上は通常のモノマーと重水素化モノマーとのブロック共重合によって得られる。散乱実験においては特に分子量分布の効果を大きくうつけるため、重水素化

モノマーの精製を充分にし、合成には細心の注意を払わなければならない。

本研究では上記観測に立ち 1) 極性物質を含む三成分ブロック共重合体のモルフォロジーに関する知見を得ること 2) 部分ラベル鎖の中性子小角散乱測定より長い分子中の一部の溶液中のコンフォメーションを観察すること という二つの目的に鑑み、これらの目的に合った試料の合成方法の研究から着手した。

2章では三成分ブロック共重合体の合成条件方法を肥後²³らの極性物質に対する基礎的な合成結果に基づき検討した。²⁴ 3章では部分ラベルポリマーの合成方法について研究した。²⁵

4章では2章で得られた試料を用い、三成分三元及び五元ブロック共重合体のモルフォロジーをその組成、構造の違いによる変比という立場で二成分共重合体との対比から検討した。^{26,27} 5章では3章で得た試料を用い、良溶媒中での中性子小角散乱測定を行ない、部分鎖の揺らぎを分子全体との関係において論じた。²⁸

第2章 三成分ブロック共重合体の合成と キャラクタリゼーション

2-1 序

分子量分布、組成分布の狭いブロック共重合体の合成は容易でなく、通常多くの困難を伴ないブロック共重合体の物性研究における一つの大きな障害となつてゐるため、それ自身重要な研究である。

アニオンリビングブロック共重合においてポリマーの分子量分布をなくする原因としては、① 重合反応中、活性種が2種以上存在すること、② 生長反応中に連鎖移動反応が起ること、③ モノマー中の重合不純物により、交差伝播反応の際に活性末端が失活することなどがあげられる。このうち①②は物質と重合系の選び方によりほとんど避けられる問題であり、焦点は③にある。本ブロック共重合には二官能型開始剤が用いられるが、これは片末端生長を起し易く、望ましくない。そこで、ここでは一官能型の開始剤を用い、モノマーの逐次添加法を採用した。この方法では、各々のモノマーにつき、設計通りの重合物が、収率100%でしかも同一の重合条件で得られるという、厳しい条件が必要である。

本研究では重合機構についてよく研究されている汎用の非極性物質でプラスチックとゴムの代表であるスチレン、イソプレンに加え、分子内に強い極性基を持ち、スチレン誘導体の4-ビニルベンジルジメチルアミン(4-VBDMA と略記)を第三の成分として選び、これらよりなる三成分の三元及び五元ブロック共重合体の合成方法と得られた試料についてのキャラクタリゼーションの結果について述べる。

2-2 ポリ(4-ビニルベンジルジメチルアミン)

4-ビニルベンジルジメチルアミン(4-VBDMA) モノマーは β -フェニルエチルアルコールを出発物質として肥後の方法により合成した。¹² 得られたモノマー(純度99%以上, NMR測定より)はまず減圧下、水素化カルシウムを用いて脱水蒸留し、ランプルに封じる。次に従来のスチレンの精製剤であるベンゾフェノンナトリウム(B·P-Na)を用い、バス温85°Cの湯浴でドライアイス-アセトントラップ¹³、さらに液体窒素トラップを用いて系内の蒸気圧を下げTFから蒸留する。この精製法によりかなり高純度のモノマーが得られるが、さらに純度の高いものを得るには、トリフェニルメチルリチウムを用い、B·P-Naの場合と同じ方法で蒸留する。但しこの精製剤は活性が高く、高温ではラジカルアニオンが発生し易いので、共通塩交果による解離度の低下をねらい、リチウムブロמידを約20倍当量加えて反応を行なった。それでもB·P-Naの場合よりモノマーの回収率は低かった。単合は溶媒としてベンゼンを用い、開始剤としてsec-ブチルリチウムを用い、モノマー濃度を変え、三つの温度につき行なった。その結果、モノマー濃度が低ければ(3 vol. %以下)、温度が低い場合(15°C以下)に分子量分布の狭い試料が得られることが明らかになった。¹³

2-3 二成分ブロック共重合体

2-3-1 スチレン、4-ビニルベンジルジメチルアミンを含むブロック共重合体

前節で述べた4-VBDMAの単合結果に基づき、同一の単合系でスチレンとの二元ブロック共重合を試みた。スチレンは水素化カルシウムで脱水後B·P-Naで精製、単合直前には蒸留し約10%のベンゼン溶液として使用した。共重合においては、 σ のモノマーのポリマーアニオンから σ のモノマーへの開始反応(交

差成長反応)の速度の違いを考慮し、スチレンから開始させる系(SA)と4-VBDMA開始の系(AS)を同時に精製したモノマーを用い、同じ同様の条件で同時に行なった。尚、組成千エツのため、一番目の物質のポリマーの一部をフレッカーとして少し取った。試料の数平均分子量はHewlett Packard社の502型高速膜浸透圧計を用い、トルエンを溶媒として25°Cにおいて測定し、分子量分布はBeckman社のSpinco Model E超遠心機により、シクロヘキサンを溶媒とし、35°C(ポリスチレンに対する0条件)での超遠心沈降パターンを観察して決定した。全体の結果を分子量も含めて表1に示す。得られた試料の分子量分布の一例を図1に示す。

表1. スチレン-4-VBDMA二元ブロック共重合体の合成結果

試料コード	開始剤	スチレン	4-VBDMA	溶剂量	収率	I. E. ^{a)}	数平均分子量($\times 10^{-4}$)	
	$\times 10^4$, エル	g	g	cm ³	%		フレッカー	ブロック
SA-1	2.07	11.8	8.2	326	100	0.98	5.8(5.7) ^{b)}	10.4(10.3)
AS-1	2.26	11.8	9.4	344	99	0.99	4.9(4.2)	10.0(9.9)
SA-2	1.26	13.4	11.0	364	92	1.0	11.6(10.8)	19.1(20.3)

a) 開始剤収率

b) 二元ブロック開始剤とモノマー量からの計算値

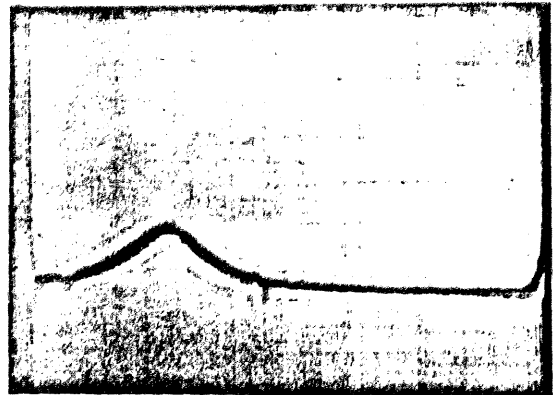
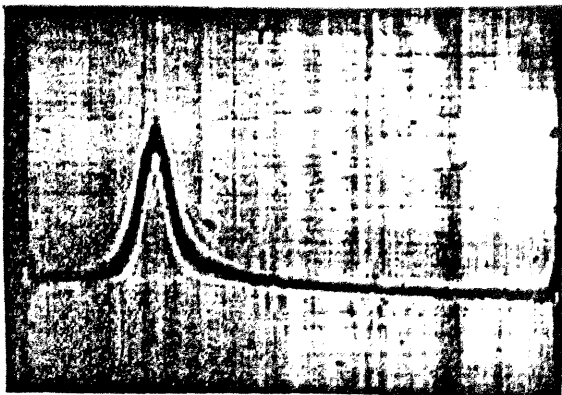


図1. 二元ブロック共重合体の超遠心沈降図形

試料 a) SA-2 b) AS-1 溶媒: シクロヘキサン. 温度: 35°C 回転数: 59780 rpm. 角度: 70°. 濃度 a) 0.5 b) 0.4 g/dL 時間 a) 37 b) 39分

表1によれば、いずれも開始剤とモノマーの量から計算した数平均分子量と実測値の比、つまり開始剤効率(I.E.)は実験誤差範囲内で1に近く、また収率もほぼ100%である。しかし、図1を見るとSA, AS共一山の分布を持っているがSAに比べASはかたより分子量分布を持っていることが判る。詳しい実験はしていないが、これは、ポリスチリレン系から4-VBDMAへの開始反応速度と4-VBDMA自身の成長反応速度の比が逆の場合に比べて大きいからであろうと考えている。

2-3-2. イソブレン, 4-ビニルベンジルジメチルアミンを含む7ブロック共重合体

イソブレンモノマーは水素化カルシウムで脱水後、ナトリウムシラで粗精製し、 α -メチルスクレンテトラメーシカリウム塩で最終精製を行った。この系ではイソブレンがベンゼン中で開始反応速度が比較的小さいことを考慮に入れ、少量のモノマーを開始段階で加えて開始反応を完了させた後、生長反応用のモノマーを加える、という二段階の重合方法をとった。重合温度は25°Cである。この系でも前と同じ理由からイソブレン開始(IA), 4-VBDMA開始(AI)の2種を同時に行なった。この系の合成の結果を表2に超遠心沈降パターンを図2に示す。

表2. イソブレン, 4-VBDMA, 二元, 三元7ブロック共重合体の合成結果

試料コード	開始剤 $\times 10^4$ mol	イソブレン, 4-VBDMA		溶剂量 cm^3	収率 %	I.E.	数平均分子量($\times 10^4$)	
		g	g				ブレン	7ブロック
IA-1	2.28	9.9	12.4	415	97	—	5.1(4.7)	10.0(10.3)
AI-1	2.46	10.8	12.8	413	91	1.0	5.8(5.1)	8.8(9.2)
IA-2	1.03	8.4	9.3	282	92	—	10.8(9.6)	17.3(19.1)
AI-2	0.79	9.9	9.7	265	96	1.0	12.6(11.8)	22.4(23.5)
IAI-1	0.84	8.2, 8.1	7.3	208	90	0.95	—	22.9(21.8)

表2によれば二元共重合体 IA, AI のどの試料も収率は 90% 以上で開始剤効率もほぼ 1 であるが図2によれば AI は $-E^0-7$ の分布を与えているが IA は $-E^0-7$ の分布を持っていない。この原因は重合に用いた 4-VBDMA モノマー中の重合不純物にあるものと思われる。この二元共重合に用いた 4-VBDMA モノマーは最終精製に B-P-Na を用いているが、高温で過酷な条件下でモノマーの蒸留を行うためには最終留分を重合用のモノマーとしてとると過剰に存在するベンゾフェノンや B-P-Na 自身を導入し易い。そこで 2-1 で述べたように $(C_6H_5)_3CL + LiBr$ を用いて最終精製したモノマーを用い、IAI 型の二成分三元ブロック共重合体を合成した。その結果も表2に示し、沈降パターンを図3に示す。表2と図3から IAI-1 は $-E^0-7$ の分布を持ち設計通りの分子量を持っていることが判る。これは 5.1 の組み

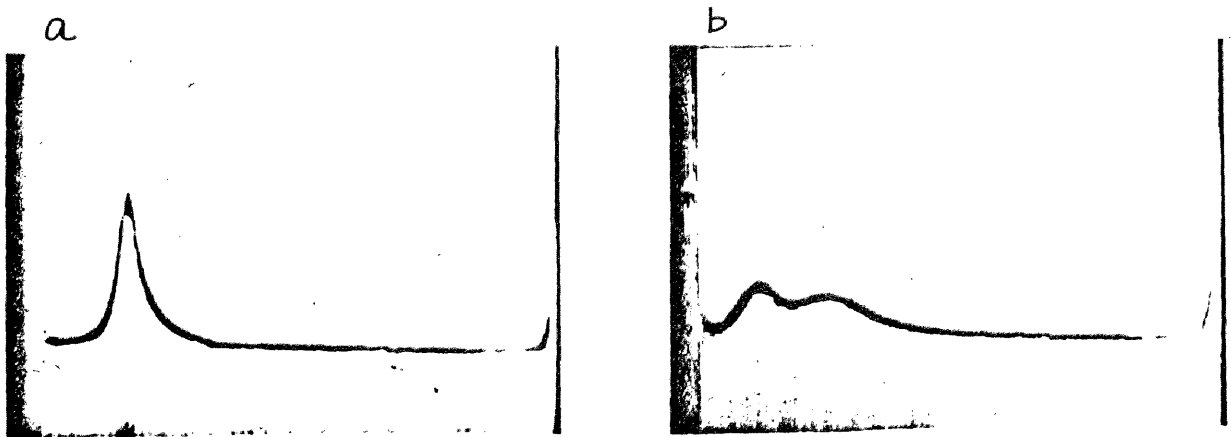


図2 二元ブロック共重合体の超遠心沈降図形
 試料 a) AI-2 b) IA-2, 濃度 0.5 g/dL 時間 a) 68 b) 70分
 他の実験条件は図1と同じ

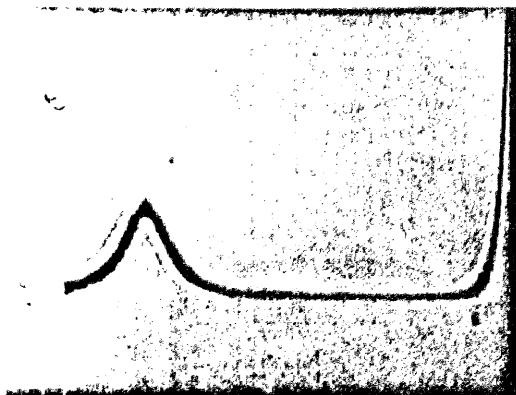


図3 二成分三元ブロック共重合体の超遠心沈降図形

試料; IAI-1 溶媒; THF, 濃度; 0.45 g/dL, 温度; $>5^{\circ}C$, 回転数; 59780 rpm, 角度; 70° 時間; 129分

合わせではどちらからスタートしても一山で不純物の少ない重合物が得られることが判る。

2-4 三成分ブロック共重合体

2-4-2 三成分三元ブロック共重合体

前節の二つの系の重合結果を併わせると、スチレン、イソブレン、4-VBDMAの三成分物質系からは4-VBDMA、スチレンという順番を避ければ良いことが判る。そこで4-VBDMAを高度に精製し、スチレン(S)、4-VBDMA(A)、イソブレン(I)及びS、I、Aの二系統の三成分三元ブロック共重合体をベンゼンを溶媒とし、sec-ブチリチウムを開始剤として合成した。図4にその重合装置の模式図を示す。重合の際の操作は次のとおりである。まず装置全体を真空ラインにつけて 10^{-5} Torr程度に脱気し、ラインより切り離す。最初にAの α -メチルスチレンテトラメジカリウム塩のTHF溶液で装置の内壁をよく洗浄しBに回収して完全にTHFを除き焼き切る。続いて開始剤I、溶媒Sの順にブレークシールし、開始剤を溶媒でよく

洗い反応槽に入れる。反応槽を水浴中に浸し、所定の温度になったら、モニター溶液M1をよく冷やしてからブレークシールし反応を開始させる。尚、スチレン、4-VBDMAの溶液の容器のブレーカブルシールは管の1/3が全断面が破れる構造のものを用い、反応槽の上部は溶液をすばやく効率よく入れ子ため1スルが作ってある。M1の反応終了後P1の容器に溶液の

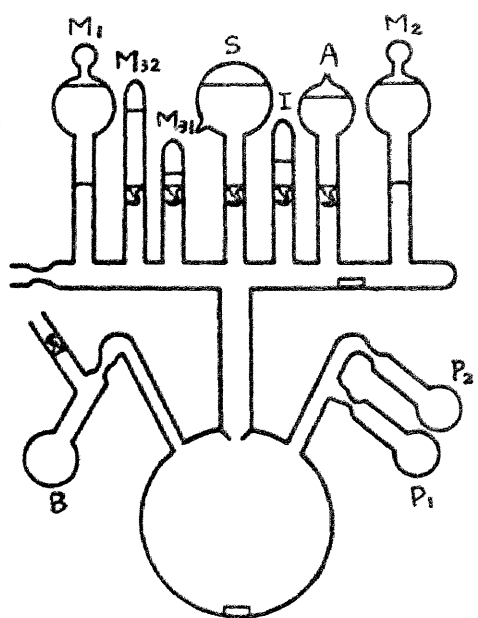


図4 三成分三元ブロック共重合体の重合装置模式図

一部をフロッカーとして取り切り離す。以下、M2、M3と反応を続け、装置を常圧に戻した直後にメタノールを少量加えて反応を一時に停止させる。このようにして得られた三元共重合体の合成結果を表3にまとめて掲げる。いずれの試料も、各段階での数平均分子量の実測値と計算値が誤差範囲内で一致し収率はほぼ100%である。さらに図5にSAI、

表3 三成分三元ブロック共重合体の合成結果

試料 コード	開始剤 $\times 10^4$, モル	モノ- 量 g	溶剂量 cm^3	収率 %	数平均分子量 ($\times 10^4$)		
					一元	二元	三元
SAI-1	1.83	29.3	369	99	6.0 (5.9)	12.4 (11.9)	16.4 (17.1)
SAI-3	1.86	37.1	518	97	6.1 (6.2)	10.5 (10.5)	19.8 (21.1)
SAI-4	2.81	37.1	—	—	5.3 (5.5)	11.1 (11.5)	17.1 (13.2)
SIA-1	2.15	35.4	373	100	5.4 (5.8)	9.9 (10.3)	16.4 (16.5)
SIA-3	0.88	14.6	253	94	3.5 (3.5)	14.3 (14.9)	17.8 (18.3)

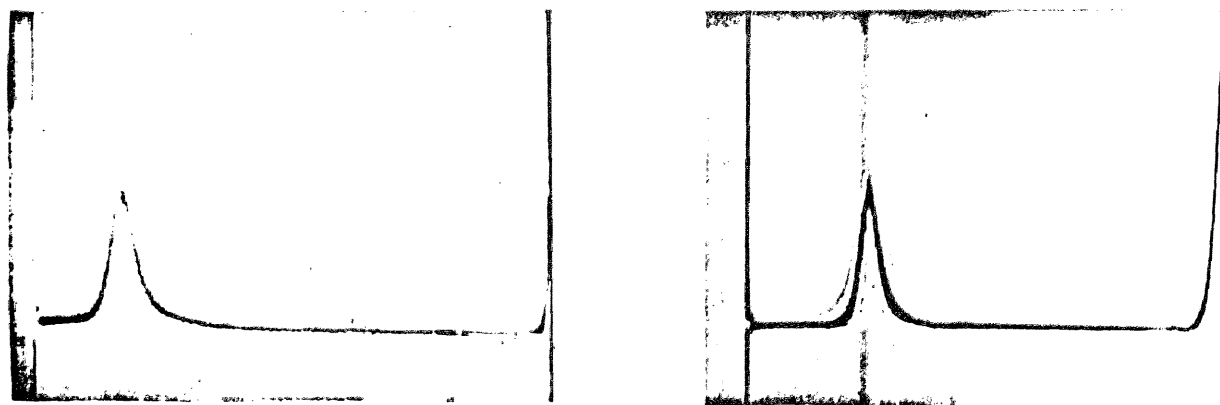


図5 三成分三元ブロック共重合体の超遠心沈降図形

試料 a) SAI-1 b) SIA-3 濃度 a) 0.4 b) 0.45 g/dL 時間; a) 44分
b) 133分. 他の実験条件は図1と同じ.

SIA 各2については超遠心沈降パターンを示す。いずれも一ピークで分子量分布が非常に狭いと考えられる。これは示さず、他の試料についてもほぼ同じ程度の分布の

ものが得られている。これらのことから得られた試料は、全体の分子量が比較的大きく、ポリマー不純物を含んでいない。かつ分子量分布の狭い ABC 型の三成分三元ブロック共重合体であると断定する事ができる。

2-4-2. 三成分五元ブロック共重合体

前節の三成分三元ブロック共重合体の合成結果から、逐次添加法で五元ブロック共重合体の合成も可能に行った。ここではその応用として、モヤウ7荷電膜を指向してポリイソブレンを三つの部分に分けた ISIAI 型の三成分五元ブロック共重合体の合成も試みた。その結果を表4に分子量分布の一列を

表4. 三成分五元ブロック共重合体の合成結果

試料コード	開始剤 $\times 10^4$ mol	イソブレン I_1, g	スチレン, g	イソブレン, I_2, g	4-VBMA g	イソブレン I_3, g
ISIAI-2	1.92	6.8	17.4	6.8	17.0	6.1
ISIAI-4	3.43	7.3	14.4	7.1	25.0	6.9

続き

試料コード	溶媒	収率	数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)				
			I	IS	ISI	ISIA	ISIAI
ISIAI-2	780	98	(3.5)	(12.6)	(16.1)	(25.0)	(28.2)
ISIAI-4	773	99	(2.1)	(6.3)	(8.4)	(15.7)	(17.7)

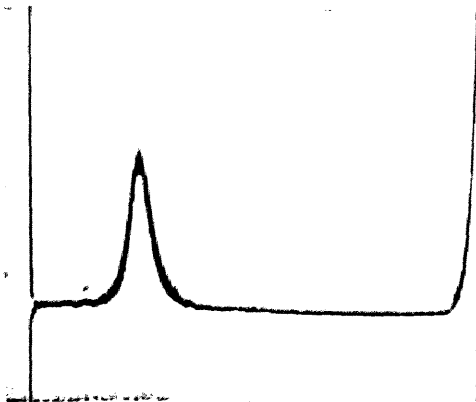


図6 三成分五元ブロック共重合体の超遠心沈降図形

試料: ISIAI-2, 溶媒: THF,
温度: 25°C, 回転数: 59780 rpm.
濃度: 0.5 g/dL, 角度: 70°, 時間:
99分

図6に示す。ここでも設計通りで分子量分布の狭い試料が得られていてこのことが明らかである。

2-4-3. ブロック共重合体中のポリイソプレン鎖のマイクロ構造.

三成分ブロック共重合体を構成する三物質のうち、ジエンであるイソプレンは、条件により重合形式が変じ、高分子としての性質も大きく異なる。一般にベンゼンのような非極性溶媒中でアニオン重合によりアルキルリチウムから得られるポリイソプレンは天然ゴムの成分であるシス1,4付加構造を最も多く含む。一方、THFのような極性溶媒中で得られるものにはシス1,4はほとんど含まない。では本研究のように極性物質を含む非極性溶媒中でのアニオン共重合でどうであろうか。表5にはプロトン及び ^{13}C NMR²⁹を用いて調べたブロック共重合体中のポリイソプレン鎖のマイクロ重合形式を示す。表から明らか

表5 ブロック共重合体中のポリイソプレン鎖のマイクロ構造

試料コード	Cis 1,4 %	trans 1,4 %	3,4 %
PI ^{a)}	82	13	5
AI-2	33	7	60
SAI-1	32	9	59
SAI-3	46	13	41
SAI-4	46	10	44

a) イソプレンホモポリマー、ベンゼン中、sec-ブチルリチウムを開始剤として重合、 $M_n = 13.8 \times 10^4$

TFのようにAI, SAIの場合、イソプレンの前に極性物質の4-VBDMAを重合させるため、イソプレン重合時には、媒質の電媒定数を上げ、ホモポリマーに比べ、3,4付加構造の割合が際立って大きくTFになっている。この事実はこの試料の溶液中での性質を論じる場合には必ずTFの影響を及ぼす。

第3章 部分ラベル試料の合成と キャラクタリゼーション

3-1 序

既に述べたように、重水素ラベル試料を用いた中性子散乱測定により、従来では不可能であった高分子の物性のいくつかの測定が可能になり、新しい実験事実が発表されつつある。^{20,30,31}

重水素ラベル試料の合成は、2章での三成分ブロック共重合体の合成とほぼ同様で、プロトンの一部或いは全部を重水素で置き換えたモノマーを含んだ二成分或いは三成分ブロック共重合体の合成と同義である。一般にこの種のモノマーは市販のものであっても特殊な方法で少量ずつ合成されるために、通常の同じ化学種のモノマーに比べ純度が低く、重合不純物も多く含む。したがってこれらの精製を行う際には全く異種のモノマーとして取り扱わねばならない。ラジカル重合によるブロック共重合ではモノマーの精製、つまり重合不純物の除去が最も重要であるが、必ずしも容易ではない。

本章ではプロトンを全部重水素で置換したスチレン-d₈を用い、物性についてよく研究された汎用ポリマーであるポリスチレンの一部を重水素ラベルした一種のブロック共重合体及びスチレン部をラベルしたスチレン-*b*-ソロレン二元共重合体の合成法と得られた試料の分子特性について述べる。

3-2 スチレン-d₈モノマーの精製

重水素化スチレンモノマーは Aldrich Chemical 社のスチレン-d₈ (98 + atom % D) を用いた。モノマー中の重合禁止剤は約10%の NaOH 水溶液で洗い除去したが、この時比重がほとんど等しいため、充分注意を要する。この段階のモノマーのガスクロマトグラムを図7a)に示す。低沸異側は2つ、高沸異側は

17. 不純物のピークが認められる。そこで通常のスチレンモノマーとアルキルベンゼン、モノクロゲン置換ベンゼンのガスクロマトグラムを比較したところ、高沸異側のピークはモノブロモベンゼンであることが明らかになった。また確認のため、モノマーの中性子放射線分析を行ったところ、³²70 μg/g の臭素を検出した。これはガスクロマトグラムのピークの比から高沸異側のピークをモノブロモベンゼンと仮定して算出した 50 μg/g とほぼ一致している。不純物の除去のため、通常のスチレンモノマーの精製と同様に B-P-Na を用いてこのモノマーの精製を試みた(2-2 参照)ところ、真空下でスチレンに溶けたベンゾフェノン-Na の特徴的な深緑色は、通常のモノマーと同様であったが、この色は時間の経過と共に次第にあせていった。長時間(1週間~2週間)放置後のモノマーのガスクロマトグラムを初めのそれと比較すると、高沸異側のピークの比率は有意に減っていたが、低沸異側のものは変化が無く、後者は先のアルキルベンゼンを含めたガスクロマトグラムと併わせ、単合は無関係なアルキルベンゼンのものであると断定した。この段階でのモノマーをベンゼン中 sec-ブチリリチウムを開始剤として単合させると開始反応が起ってポリスチリリチウムに特徴的なリビングラウンの色が見られたが、数分後にこの色が消えていった。明らかにこれは活性末端とブロモベンゼンの速い反応のためと思われる。

このことより、モノブロモベンゼンは完全に除去しなくてはならないことが判る。

ブロモベンゼンとスチレンの沸差は約 10°C であり、元より少量しか残ったモノマーの分離は不可能であるため、液相クロマトグラフィー

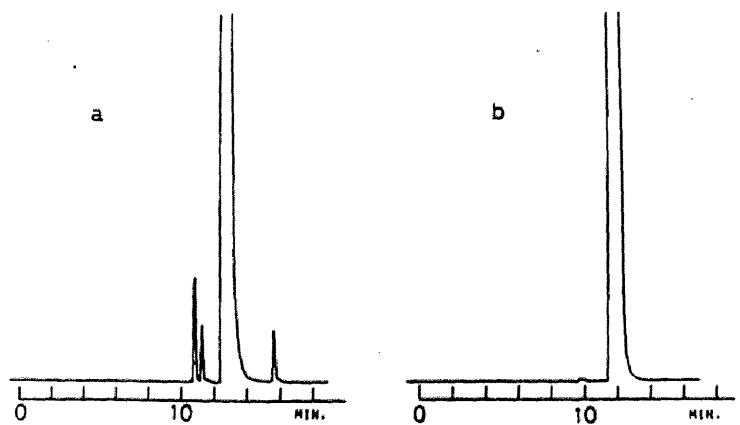


図7 スチレン-d8 モノマーのガスクロマトグラム
a) 精製前 b) 精製後

による分離を試みた。用いた装置は東洋曹達製 HLC-827 で高分離能カラム (G 2000 HG8 × 2) を用いた。溶媒はフクロホルムを用い、モノマーの 3.5% 溶液として流出させ、分取は屈折率変化を基に行なった。分離精製後のモノマーのガスクロマトグラムを図 7b に示すが、不純物、特にブロモベンゼンが完全に除去されていることが判る。こうして精製されたモノマーは減圧下、水素化カルシウムで脱水し脱気してサンプルに封じる。さらにベンゾフェノン-Na を用いて重合直前に精製蒸留する。

上記の液クロによるモノマーの精製により、正確な純粋なモノマーが得られるが、半面回収率が非常に低い。これは分取の効率が上げられなかったことと相まって希薄にした溶液の濃縮・分留の操作中にモノマーを損失するためである。ここでは通常の回収率に留意した純粋な化学的・精製方法を採用した。これは 2-2 で述べたトリフェニルメチルリチウムを用いる方法である。この場合にも大過剰の LiBr を加え、しかも 10°C 前後の低温で反応させ、す速く蒸留を行なった。この方法で得たモノマーの回収率が 70~80% であり、臭化物の除去も完全である。

3-3 スチレン-d₈ を含むポリスチレン

3-3-1 合成

重水素ラベルポリスチレンの合成は通常のスチレンとスチレン-d₈ の逐次モノマー添加によるアニオンブロック共重合により行なった。重合系は三成分ブロック共重合体と同じく溶媒としてベンゼンを、開始剤として sec-ブチルリチウムを用い、双方共 35°C にて重合した。こゝでも組成チェックのため共重合の途中で一部を分取しポレカマーとした。ブロック共重合体としては鎖の一端をラベルしたもの (TUN-14, d-h 型) と中心付近をラベルしたもの (TUN-15, h-d-h 型) の 2 種類を、そしてこれらの試料のラベル部に相当する分子量を持つ重水素化スチレンホモポリマー (TUN-01) も合成した。

3-3-2 キャラクターレーション

ブロッコ共重合体及びポリスチレンの数平均分子量は膜浸透圧法 (Hewlett Packard Type 502) により、重量平均分子量は光散乱法 (Fica, Fica 50 自動光散乱光度計) により、トルエン中 25°C にて測定した。後者の測定においてトルエン中のポリスチレン-h とポリスチレン-d の 2% の違いはブロッコ共重合体中の d 含有率が低いため無視した。単合物中のポリ不純物の検出、分子量分布の確認は超遠心沈降法 (Beckman, Spinco Model E, シクロヘキサン, 35°C) と GPC 法 (Toyo-Soda, HLC-827, Column; GMH6x2, THF) を併用した。ブロッコ共重合体中の d 含有率は熱分解ガスクロマトグラフ (PGC) によりした。

ホモポリマーを含む 3 種の試料の単合結果を表 6 にブロッコ

表 6 ポリ(スチレン-d8)を含むポリスチレンの単合結果

試料 コード	収率 %	数平均分子量 ($\times 10^4$)			C _d ^{a)} %
		ポリ スチレン-h	ポリ スチレン-d	最終単合物	
TUN-01 (d)	100	—	—	2.7(2.7)	100
TUN-14 (d-h)	100	3.3(2.7)	—	31.2(26.1)	11.2
TUN-15 (h-d-h)	100	14.0(12.7)	17.0(15.6)	30.2(28.6)	10.7

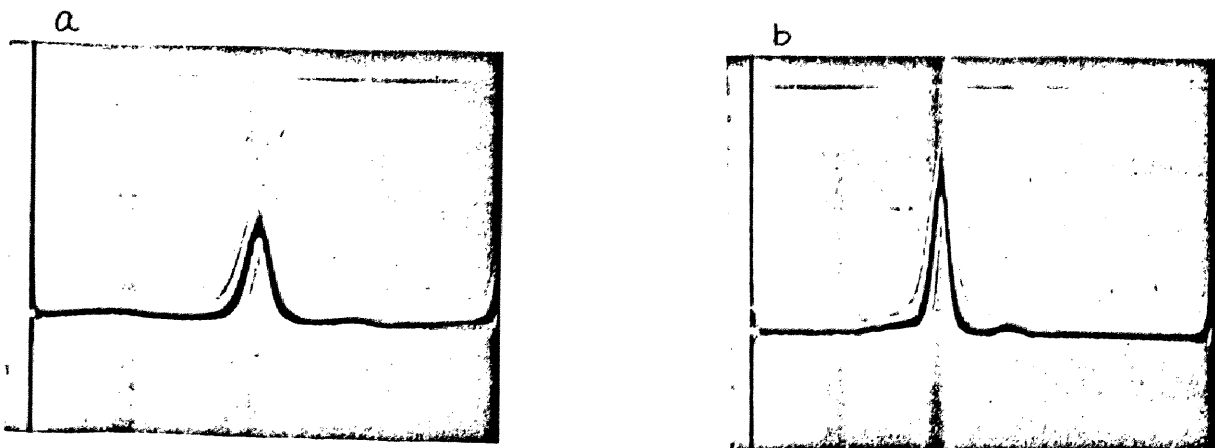


図 8 スチレン-d8を含むポリスチレンの分別前の超遠心沈降図形
 a) TUN-14, 濃度 0.41 g/dL, 時間: 42分 b) TUN-15, 濃度 0.41 g/dL
 時間: 42分, 角度: 75°, 他の実験条件は同じ。

共重合体の超遠心沈降図形を図8に示す。表6によるポリカ-ケ-及び最終生成物の数平均分子量は計算値とほぼ一致し、その上重合が理想的に進んでいるかを見うけられる。しかし図8による双方の共重合体共高分子不純物を含んでいる。

すなわち、TUN-14 (図8a) では主ピークの他に高、低分子量側に巾広のピークが、TUN-15 (図8b) では高分子量側には小さなピークがあり、低分子量側には少し肩が見うけられる。

これらの高分子不純物はシクロヘキサンを溶媒として、液-液沈澱分別を行って除去した。分別精製後の各試料の超遠心沈降図形を図9にGPC溶出曲線を図10に示す。図から明らかのように、二つの試料共高分子不純物は完全に除去され、純粋な試料が得られていることが判る。但し、分別による試料の回収率は約20%と低い。分別後の試料の

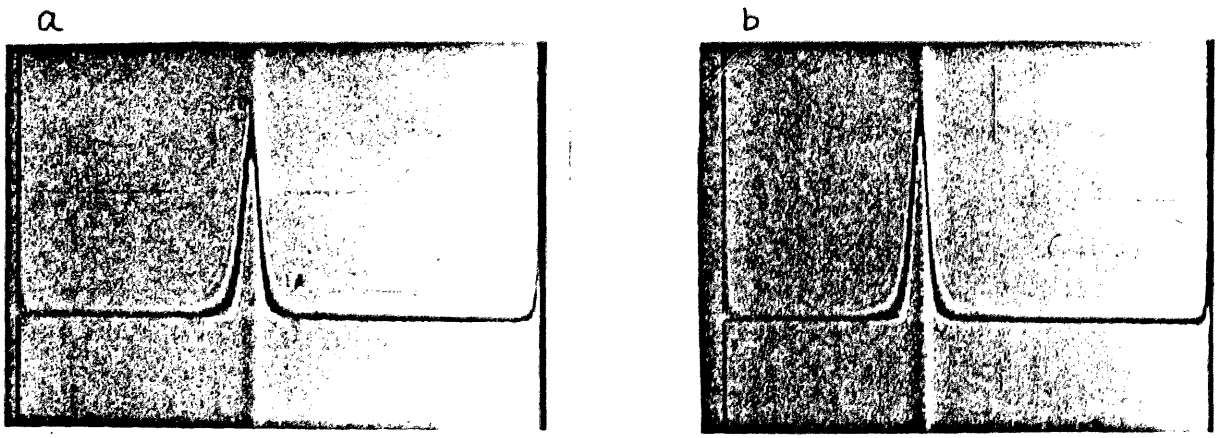


図9. スチレン-d8を含むポリスチレンの分別後の超遠心沈降図形
 a) TUN-14, 濃度; 0.40 g/dL, 時間: 42分 b) TUN-15, 濃度; 0.38 g/dL
 時間: 41分, 角度 75°. 他の実験条件は図1と同一

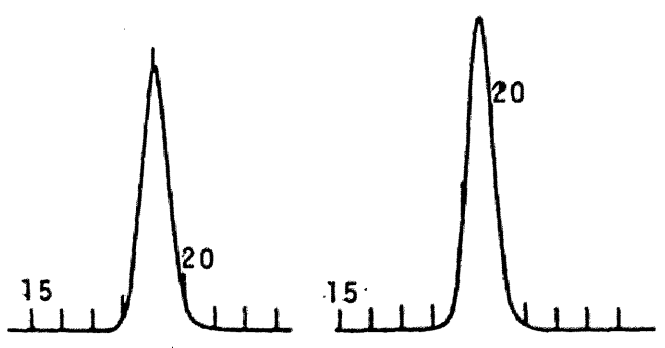


図10. スチレン-d8を含むポリスチレンのGPCクロマトグラム
 a) TUN-14 b) TUN-15

分子特性を表7に示した。この表から M_w と M_n の測定値は実験誤差範囲内でほとんど差がなく、GPCから得られた M_w/M_n も 1 に近く典型的な単分散高分子である。また

表7. 部分ラベルポリスチレンの分子特性

試料 コード	分子全体の分子量 ($\times 10^4$)		M_w/M_n (GPC)	Cd %	M_d^a ($\times 10^4$)
	M_n	M_w			
TUN-01 (d)	2.7	—	1.09	100	3.1
TUN-14 (d-h)	41.6 (2.7-38.9)	42.6	1.04	6.3	2.7
TUN-15 (h-d-h)	29.3 (14.0-3.1-12.2)	28.6	1.03	10.7	3.1

a) ラベル部の分子量

表6, 7の M_n , Cd の値を比べると TUN-15 はほとんど差がつか、TUN-14 では大きく違いが見られる。つまり分別操作により M_n が大きくなり Cd も大巾に減少している。このことは分別精製前の単合物に重水素比スチレンモノマーが混入していたことを意味し、それと図8a) の低分子量側の広いピークに対応している。TUN-14, TUN-15 の単合結果のこの違いはスチレン-d8 モノマー中に含まれる単合不純物であると考えられる。この単合体系に用いたモノマーは同一の系で精製蒸留したものであるから、この不純物はスチレン-d8 に元来含まれていたものではなく、精製操作中に導入されたものと思われる。ここで用いたモノマーは3-1で述べた方式の精製方法、つまり液クロで分取後最終精製に B·P·Na を用いている。同一の単合系に初めからベンゾフェンを加えると、TUN-14, -15 の分別前と同じ型の分子量分布を持つ単合物が得られることが別の実験により確認されており、この単合物中の高分子不純物生成の原因はベンゾフェンであると断言できる。このベンゾフェンは、モノマー蒸留時に、回収率を上げるために高沸点で上げ反応槽が蒸発乾固するまで取った

時は昇華したものと思われる。二つの試料の差は最終縮合を TUN-14 に用いたために生じたのである。したがって B.P-Na 1 = F11 モノマーを精製する際には、モノマーを完全に蒸留し切らすに、反応槽に残すように心がけておかなければならない。(P11 参照)

結局得られた試料は、分子量 3.1 万の塩素化スチレンモノマー (TUN-01)、全体の分子量が 4.6 万で一端の 2.7 万がラベルされている d-h 型のもの (TUN-14) 及び全体が 29.3 万で中心付近の 3.1 万の部分がラベルされている h-d-h 型のもの (TUN-15) の 3 種である。

3-4 スチレン-d8-イソプレンブロック共重合体

3-4-1 モノマーの精製

このシリーズの試料の合成に用いたスチレン-d8 モノマーはトリフェニルメチルリチウムにより精製を行った。またイソプレンの最終精製には sec-ブチルリチウムを用い、10°C 前後で長時間攪拌の後、少し重合物が見られるようにしてから蒸留した。

3-4-2 合成及びキャラクタリゼーション

合成条件は前記ブロック共重合体の場合と同じである。ここでは、イソプレン開始の試料 (IDS) を合成した。理由は、試験条件によるスチレン開始に比べ分子量分布が狭くなるからであるが、現在のところ詳しい原因は判らな³⁴。組成の異なる

表 8 イソプレン-スチレン-d8 ブロック共重合体の分子特性

試料 コード	$M_n (\times 10^4)$		M_w/M_n (GPC)
	ポリマー	ブロック	
IDS-11	8.9 (9.5)	16.0 (19.5)	1.05
IDS-13	13.7 (11.5)	17.9 (15.5)	—

二つの試料の分子特性を表8に、
分子量分布の一例としてIDS-11の
GPC 溶出曲線を図11に示す。
どちらの試料も分子量分布は
かなり狭く、満足の結果を
与えている。

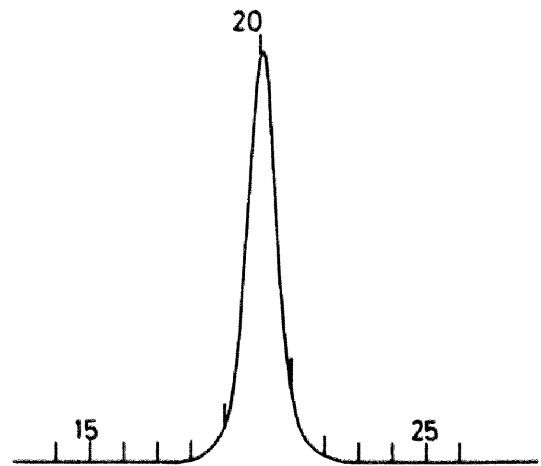


図11. IDS-11のGPC 溶出曲線

第4章 三成分ブロック共重合体のモルフォロジー

4-1 序

1-1 で述べたように二成分ブロック共重合体のモルフォロジーについてはよく研究され、試料の組成³⁵及びキャスト条件⁵によるモルフォロジーの変化については定性的な結論が与えられているが、その形成の機構や定量的については明らかでない点も多く残されている。

互いに非相溶な三つの成分からなるブロック共重合体のモルフォロジーの研究は多成分系高分子のモルフォロジーの予見を与え、と共に、ブロック共重合体のモルフォロジー形成における新しい知見を与えることが期待される。分子構造が明確な試料を用いた非相溶三成分ブロック共重合体のモルフォロジーの研究はほとんどなく、理論も Meier の予想^{2b}があるのみである。三成分の場合には成分間の相溶性の違いもあり、そのモルフォロジー形成には非常に複雑な要素が入ってくる。この研究の焦点はそれが二成分共重合体のモルフォロジーの組み合わせとして説明されるか、或いは何か新しい因子を持ち込めるかについて明らかに集約される。

本章では、2章で得られた試料を用い、三成分の三元及び五元ブロック共重合体のモルフォロジーを電子顕微鏡写真により観察し、多元ブロック共重合体のモルフォロジーを決定する因子を二成分との関連において検討する。

4-2. 電子顕微鏡観察用試料の調製

電子顕微鏡観察は加藤³⁶のオスmium酸固定超薄切片法に基づいて行なった。試料フィルムは溶液から水銀上のキャストにより得た。溶液の濃度は試料の分子量に依り5~10%とした。キャスト後のフィルムは約100時間真空乾燥

して残存溶媒を完全に除去した。得られたフィルムは短冊状にしかも一端を鋭利に切り、染色剤（オスミウム酸 OsO_4 、リンタンクステン酸： $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3$ ）水溶液中に3日又は4日程度浸漬し、乾燥後、専用ビームカプセル中に包埋用エポキシ樹脂（Epon 802）で包埋する。次いで固定したフィルムを、Ultra-microtome を用いてフィルム面に垂直に数百Åの厚さに切り出す。場合によってはこの超薄切片をオスミウム酸蒸気でさらに固定し、透過型電子顕微鏡で観察するのである。用いた電子顕微鏡は日本電子製 JEM T7S である。

4-3 二成分ブロック共重合体のモルフォロジー

三成分ブロック共重合体のモルフォロジーを知る上で、これを構成する基本成分、本研究では特にポリ(4-VBDMA)の固定剤に対する反応性と染色の程度を調べる必要があると共に二成分共重合体のモルフォロジーについての知見が必要である。そこで、まず SA 二元共重合体をオスミウム酸とリンタンクステン酸を用いて別々に染色し、そのモルフォロジーを観察した。これらの電子顕微鏡写真(EM)を図12に示す。尚、キャスト溶媒は両物質に対して良溶媒である、ジオキセンである。図12から明らかであるようにオスミウム酸だけでは、リンタンクステン酸もポリ(4-VBDMA)を染色し、ミクロ相分離構造の観察が十分に可能である。この試料は組成比が $S:A = 5.5:4.5$ であり、共通良溶媒からキャストしたものであるため、予想通り交互ラメラ構造を与えている。

次に AI 二元共重合体について調べた。図13には試料 AI-2 のジオキセン、ベンゼンキャストフィルムのオスミウム酸染色後の EM を示す。図からはオスミウム酸により、イソフレン相 (I相) 4-VBDMA 相 (A相) 共に染色され、その程度が違ふことが判り、双方共染色された構造が観察できる。但し、このジオ

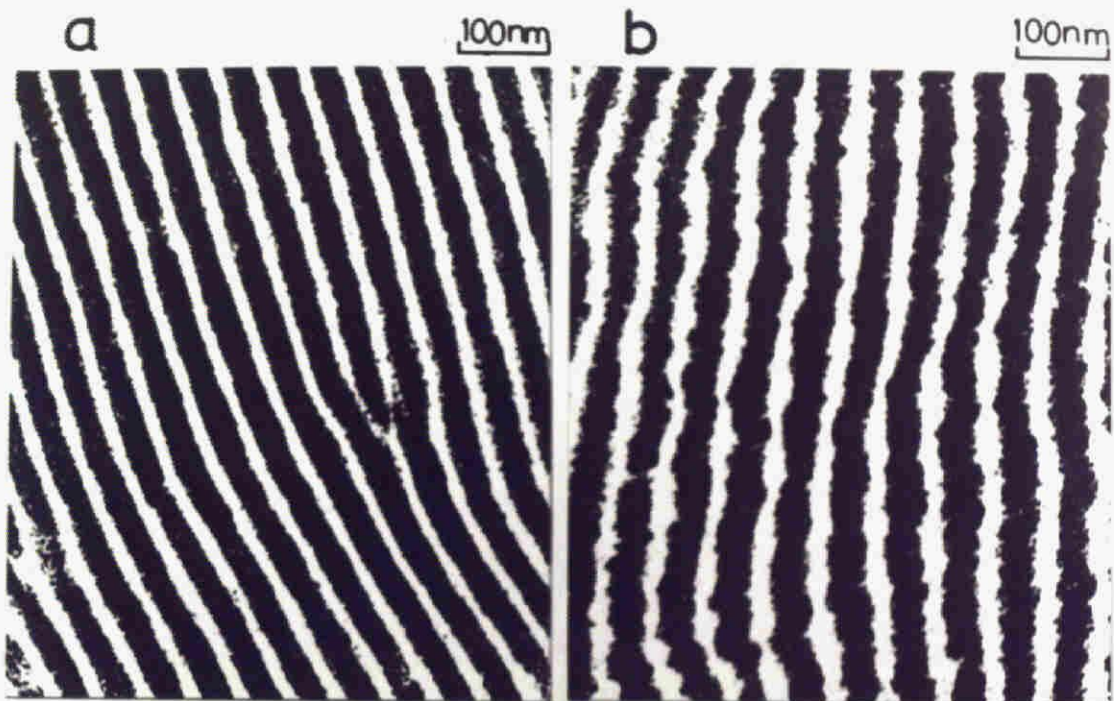


図 12 二元ブロック共重合体 SA-1 の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒：ジオキレン． a) オスミウム酸
染色 b) リンタンクスチレン酸染色

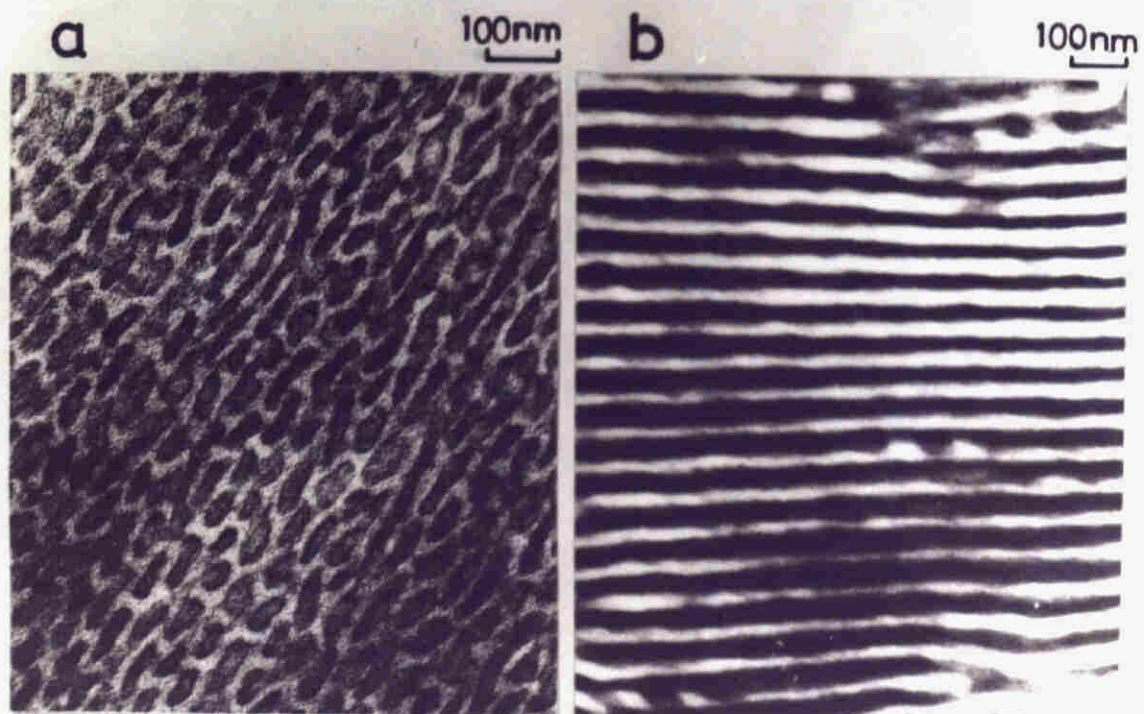


図 13 二元ブロック共重合体 AI-2 の電子顕微鏡写真
オスミウム酸染色 キャスト溶媒 a) ジオキレン
b) ベンゼン

キケンは炭化水素溶媒中でブチルリチウムを開始剤として合成されたポリイソプレン (cis 1,4 rich) に対しては、貧溶媒 (A 温度 34°C)³⁷ である。ここで用いた試料に含于れるポリイソプレン鎖は表5の成分を有しているのでジオキケンに対する溶解性は明らかではないが、ケケンから貧溶媒的であると推測される。このため、図13(a)では組成比が $A:I = 55:45$ であるにもかかわらず、I相(黒)が不連続な島と入りA相(灰色)の海の中に浮かぶ構造を有している。これに対し、共通良溶媒からキャストしたフィルム(図13(b))は交互層状の構造を有している。

図12, 13のミクロ相分離構造から二成分二元ブロック共重合体のSA, AIの与えられた条件下でのモルフォロジーを定性的に理解される。しかし定量的に見ると、EM上に表われる組成と試料の組成はかなり異なる。立体幾何学の簡単な仮定によると、表面分率(A_F)は体積分率(V_F)とほぼ等しい。³⁸ 図の下に測定したA_Fと計算したV_Fを示したが、特に図13でその差が大きい。これはPI鎖とPA鎖の相溶性が比較的大きく、³⁹境界領域の比率が高い為、染色の程度により表面分率が異なって観察されるからであろうと考えられる。

4-4 三成分ブロック共重合体のモルフォロジー

4-4-1 三相構造の確認

4-3で得られた結果に基づき、SAI三成分ブロック共重合体の三相構造の確認をまず第一に目差した。ここで用いた試料としてSAI-Iのジオキケンキャストフィルムを用いた。この試料をオスミウム酸水溶液中に浸漬して固定を行ったが、この場合には染色されたS相と染色された他の二物質の二相だけしか観察されなかった。次にリンゲン⁴⁰ステン酸水溶液で染色したところ、図14(a)のように三成分

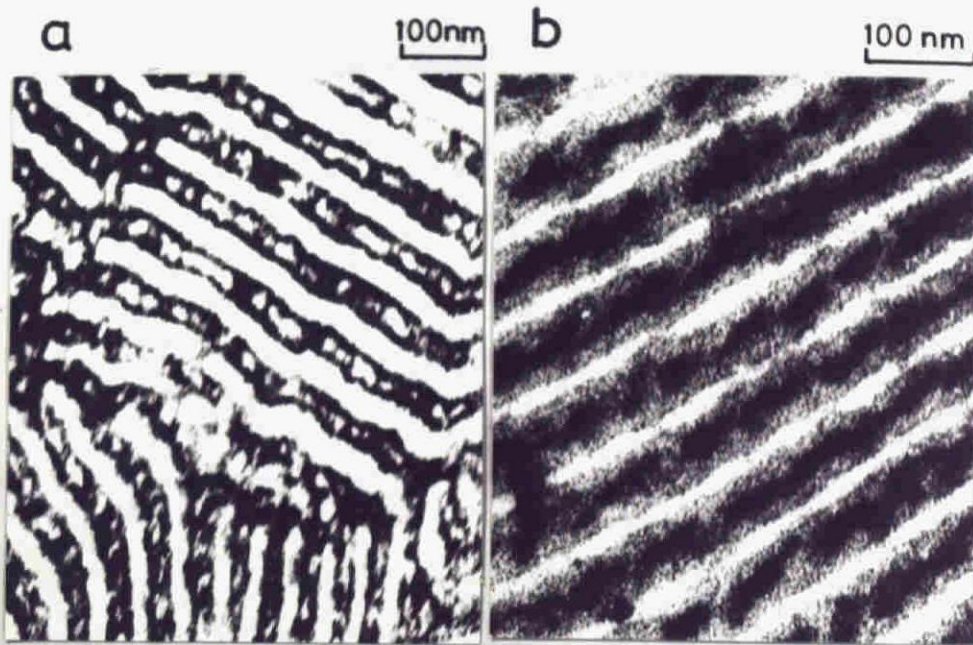


図14 三元ブロック共重合体SAI-1の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒:ジオキサン, 固定剤 a)リンタングステン酸
b)リンタングステン酸, オスミウム酸



図15 三元ブロック共重合体SAI-1の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒:ベンゼン, 固定剤:オスミウム酸

からのモルフォロジーの骨格を与える構造が観察された。前節で得られた知識より、染色された部分がA相である。そこで、リタングステン酸で染色し、超薄切片に切り出した試料をオスmium酸蒸気で処理すると図14b)のような明確な三相構造が表われた。この図で白い帯はS相、黒く染まった部分がI相、中間の灰色の部分がA相であることが図14a)との対比から断定できる。この構造は、スチレンが他の二物質とラメラ構造を形成し、I相はA相中に埋まった不連続な相になったものである。この結果は、組成比というよりも、ポリイソブレン鎖がジオキサン中で他の二物質に比べて溶解性が低いため、より縮んだエンフォメーションをとり、独立したドメインを形成していたのが最終モルフォロジーに反映したためと解釈される。ここにおいて三相からこの構造が明確に確認されたが、さらに染色条件を検討した結果、オスmium酸の水溶液と蒸気による染色を併用すれば、三物質の染め分けが可能であることが明らかになった。²⁴

4-4-2 組成、キャスト溶媒によるモルフォロジーの変化

SAIの三つの試料の分子構造と分子量については2-3で述べた。(表3参照) 3種の試料の分子構造上の特徴は、ポリスチレン、ポリ(4-VBDMA)の鎖長があまり違わずに、ポリイソブレンの鎖長が大きく異なることで、SAI-3, SAI-1, SAI-4の順に短くなっていく。このうちSAI-1は三成分の鎖長の差が最も小さい試料で、モルフォロジーの比較の基準にするのに好都合である。図15にはこの試料の各成分の共通良溶媒であるベンゼンからキャストしたフィルムのEMを示す。鮮明な三相構造が観察でき、下部からは三相ラメラ構造のように見受けられるが、上部のように非常に規則正しい断面が随所に表われた。つまり、分子の中心にあるA相を

マトリックスとし、ロッド状の S 相を中心として正六角形の
 頂点にあたる部分に三角柱状の I 相が分散した構造
 である。図 14 b) と図 15 に見られるモルフォロジーは本質的
 にはあまり差がなく、三相ラメラ構造の変形で、いっだけ擬
 似三相ラメラ構造ということができるかも知れない。

図 16 には 3 種類の実験のジオキサンキャストフィルムのミク
 ロ相分離構造を比較した。図 16 a) はイソプレン組成の高い
 SIA-3 で、I 相がマトリックスになり S 相、A 相は共通軸を
 持つ円柱状ドメインになっている。イソプレン組成が減ると
 中くと、先に述べた SAI-1 を介して図 16 c) では a) と逆
 に S 相がマトリックスになり A 相、I 相が円柱状ドメインと
 して配列しているが、SAI-4 の場合にはポリイソプレンの分子量が
 低く、ポリ(4-VBDMA) とのミクロ相分離が完全ではないため、
 この二物質の相分離を観察することができず、二相構造の
 みが見られた。イソプレン組成の変化により a) → c) へとモル
 フロジーが系統的に変化するとは二成分ブロック共重合体の
 組成と構造の階級に準拠しているか。a), c) のように一端
 の物質の組成比が 0.5 或いはそれ以下でもマトリックスになり
 得る又は三成分ブロック共重合体の一つの特徴と言っても差
 し支えないだろう。

図 17 にはベンゼンキャストの 3 試料の EM を示す。b) の
 SAI-2 を除き図 16 と定性的に等価な構造をしている。特に
 a) と c) はほとんど同等の構造である。図 16 b) と図 17 b) は
 図 14 b) と図 15 に対応しているが、上で述べたように、注意
 深く観察すれば、図に見られる程の構造の差はない。相違
 点は図 16 b) では S 相が平面であるのに対して 17 b) ではロッド状
 になっていること、不連続な I 相の形状が異なること
 である。2-3-3 で述べたようにこれらの共重合体中のポリイ
 ソプレン鎖は 3.4 付加構造を多く含み、常温ではジオキサンが

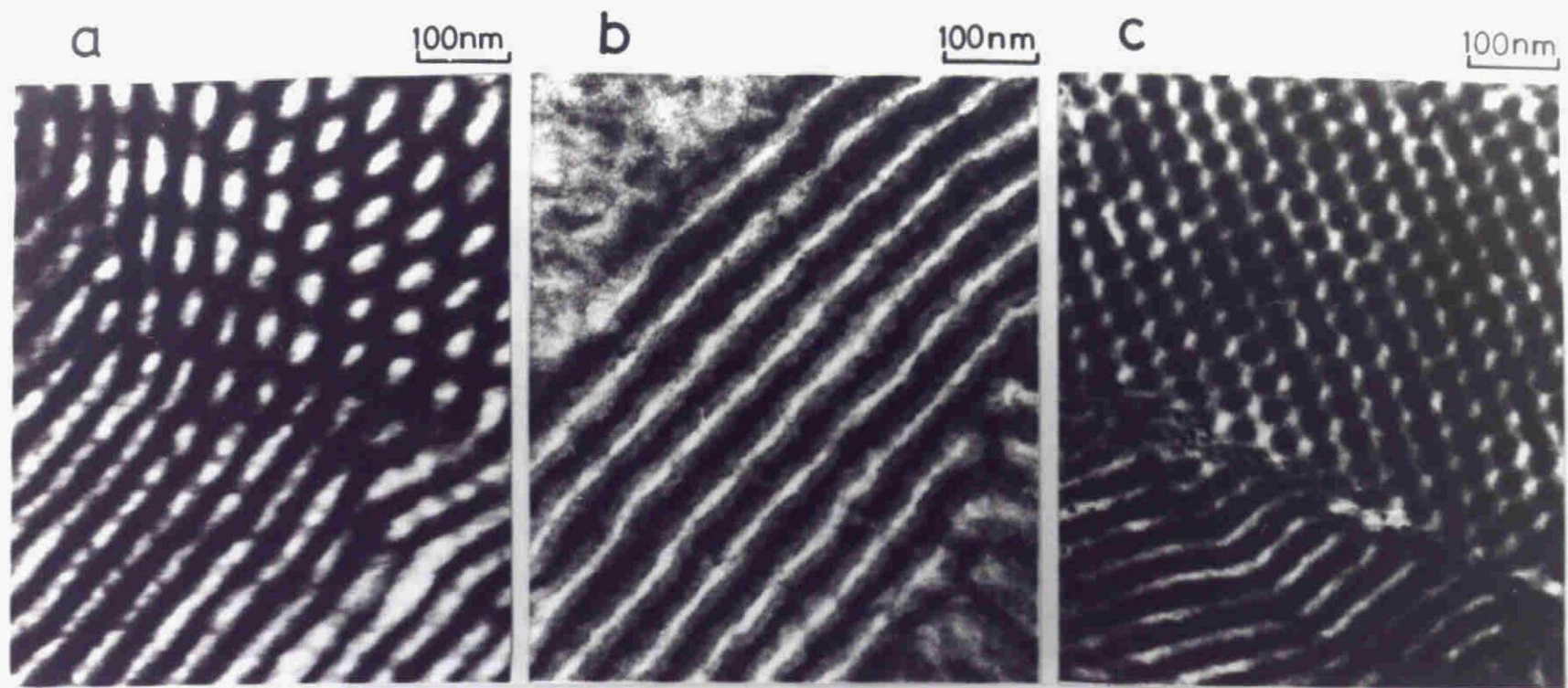


図16 三元ブロック共重合体の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒：ジオキサン，試料 a) SAI-3, b) SAI-1 c) SAI-4

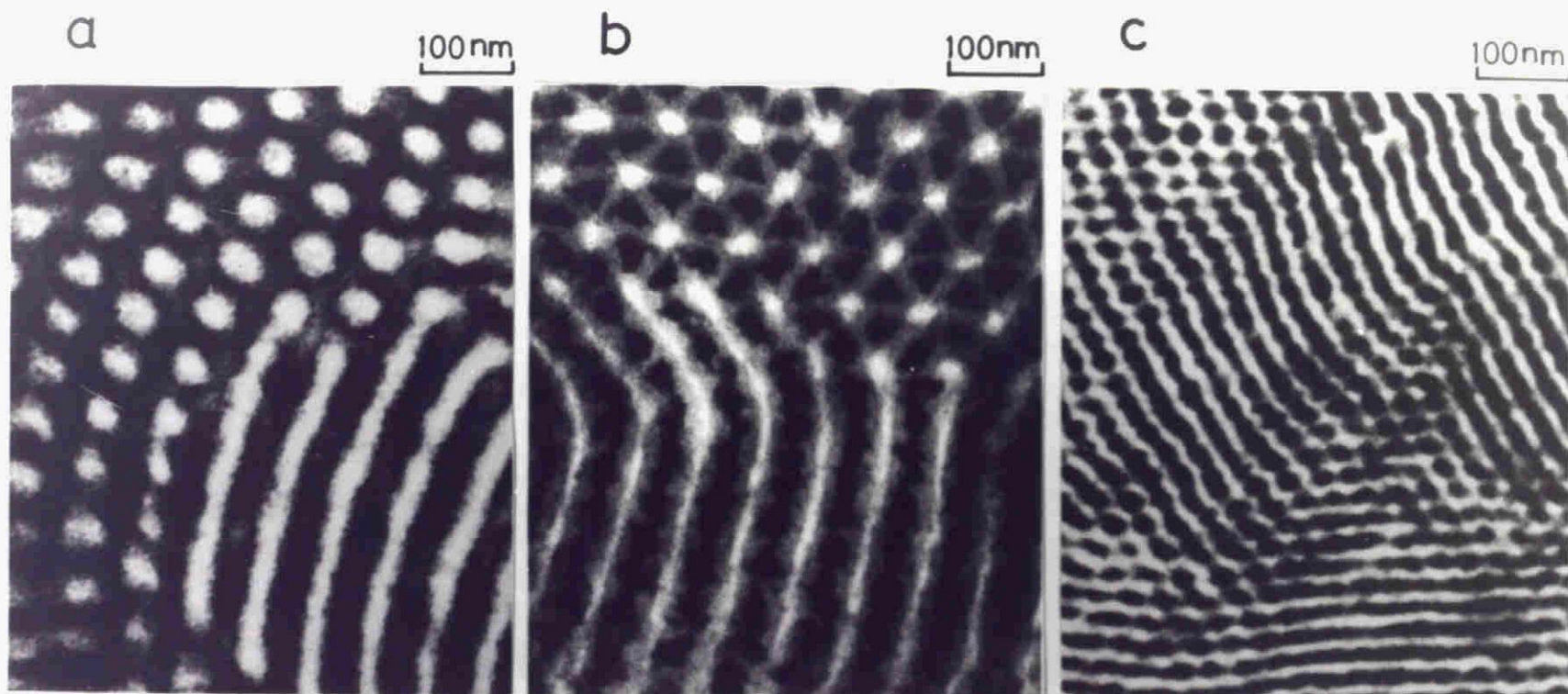


図 17 三元ブロック共重合体の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒：ベンゼン，試料 a) SAI-3 b) SAI-1 c) SAI-4

必ずしも、極端な貧溶媒とは言えない。このため、これらの相違
 異はシクロヘキサンの選択溶媒効果というよりもむしろ、フィルム形成
 時の非平衡因子の影響を受けているためだと考えられる。尚
 こゝには示さないが、共通良溶媒であるTHFからキャスト
 したフィルムから得られた構造は3試料共同17に類似して
 いる。このことは、共通良溶媒からは、溶媒自身の極性、溶媒
 と各構成成分との相互作用の強さの違いにはほとんど無関係
 に、組成で決定されるモルフォロジーが得られることを示して
 いる。

これに対し図18にはシクロヘキサンキャストフィルムのEMを示す。
 シクロヘキサンはポリスチレンに対して貧溶媒(θ温度: 35°C)
 であることがよく知られている。こゝでの構造は前述の3つの
 溶媒から得た構造とは大きく異なっている。a), b) 2つは
 規則正しい構造は見られる。SAI-3ではI相がトリップス
 になったA相, S相の不定形不連続ドメイン構造を呈し、イソ
 プレン組成がSAI-3より低いSAI-1では不規則性はさらに高く
 定性的な説明さえも難しい。一方、イソプレレン組成が低く、相
 対的にスチレン組成が高いSAI-4ではポリスチレンと他の
 2物質が交互ラメラ構造を形成している。この場合には前
 と同じ理由により、染色されたドメインの中には2相を識別
 することができない。いずれにしてもシクロヘキサンキャストフ
 ィルムの構造は選択溶媒効果が明瞭に表われ、他の溶媒
 から得られたものとは大きく相違がある。

図15, 17b)の特異的な構造は図16a), 17a)との対比に
 より、その単位構造を考えると説明される。16a)では
 前述のようにイソプレレン組成が高いためI相をトリップスと
 する棒状構造になっているが、その単位構造はS相, A相
 の共通軸方向を含む正六角柱であると考えられる。この構
 造をもつもののイソプレレン含有率が下ると、共通軸方向

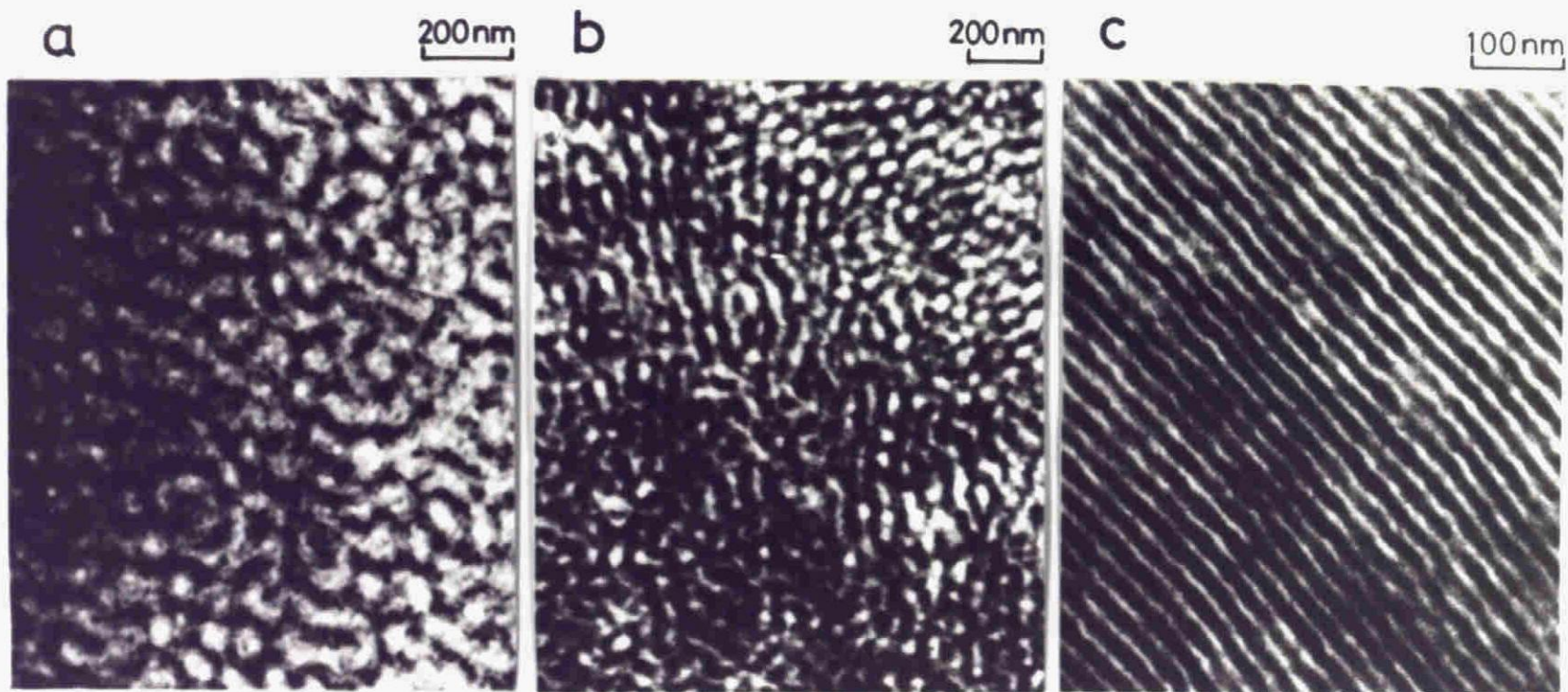


図18 三元共重合体の電子顕微鏡写真
キャスト溶媒：シクロヘキサン 試料 a) SAI-3 b) SAI-1 c) SAI-4

を取り巻ききれなく残り、孤立して正六角柱の角にあたる部分に I 相が残ったのが図15の構造である。この角は、T=ドメインを持つ構造は、相分離界面の面積の広いものであって平衡論的には達し難く、何らかの非平衡因子の存在があったものと思われる。普遍的な構造であるとは考えにくい。

またシクは相分離構造を定量的に考えるために EM から得られるドメインの大きさを表9に比べる。柴山らも論じているよ

表9. 電子顕微鏡写真から求められるドメインの大きさ

試料 コード	キャスト溶媒 (単位 nm)		
	ジオキサン	ベンゼン	THF
SAI-3	55-65	55-68	56-78
SAI-1	51-65	53-67 (63-75) ^a	46-62
SAI-4	33-38	35-42	34-40

a. 最近接ロッド間の距離

うに、これは構成成分の非振動の平均自乗末端間距離の平方根の和にほぼ等しく、分子量に応じて変化している。これは2章で述べた分子キャラクテリゼーションが正しいことの証拠でもある。またモルフロジの類似性を反映して3種の溶媒から得られた構造のくり返し単位の大きさはほぼ等しい。

以上のSAI系三成分三元ブロック共重合体のモルフロジを行つた実験の範囲内で総括する。三成分三元の二成分と異なる分子構造上の特徴はABCのB鎖の両端が固定され、組成比が低くても必ず連続相になることである。この特徴はSAI-3, SAI-4のモルフロジに表われている。すなわち、一端の成分の分率が0.5以下でもブロックス

に依り、他の二物質は共通軸を持ったロッド状のドメインとして存在する。これはマイクロ相分離構造中の分子鎖を考える時、一端の物質の組成比がかなり低くても、この界面の面積比を小さくするために、共通の中心を持つ球状ドメインよりも、ロッド状ドメインに依り易いからであると考えられる。したがって二元の場合に比べかなり広い組成の範囲でロッド状のドメイン構造をとるものと思われる。

一方、Meierは三元ブロック共重合体がラメラ構造をとる組成は1:2:1であると予想した²⁶。本研究に用いた試料はこの組成比に近いものではなく、直接この予想を確かめることはできなかったが、これは一番近い組成を持つSAI-1では、独特な三相ラメラ構造が観察された(図14b)や図15のような、特異的な三相構造が表われた。三成分ブロック共重合体のマイクロ相分離は直接的なAB間、BC間と間接的なAC間の三つの組み合わせから依り、溶媒蒸発によるモルフォロジー形成時には、これらの間、或いは各々と溶媒との相互作用の強さに差があると、二種又は三種のマイクロ相分離が同時に進行するといった仕組みが難しく、現実には平衡モルフォロジーは達し難いと考えられる。したがって実際に観察される構造は何らかの非平衡因子を含んだ過程から得られたものであることが多く、三相ラメラ構造は、組成、モルフォロジー形成条件が十分に規制された、ごく限られた場合にしか見られたいものと考えられる。但し、ABCのB成分の分率が低く、A、Cのラメラ構造の中間に配置した構造は例外である。

いずれにしても、現在までの実験結果から、三成分ブロック共重合体のモルフォロジーを系統的に理解することは不可能である。したがって、三成分の場合、組成比だけでなく、図2の成分間の相溶性が重要な因子として働いていると考えられるからである。したがって、三成分のモルフォロジーをもう少し広い範囲で

理解するためには、組成比の組み合わせについてもっと多くの実験が必要であるばかりでなく、別の物質系についての知識も必要であり今後の研究に期待される。

4-4-3. ABC型とBABCB型の三元ブロック共重合体の比較

ここでは三成分三元ブロック共重合体SIAと三成分五元ブロック共重合体ISIAIのモルフォロジーを比較する。¹⁷ 図19にはSIA-1のベンゼンキャストフィルムから得られたEMを示す。図に表われた表面組成は試料の組成とはかなり異なるが、分子の中心にはポリイソプレン鎖(黒)が倍の頻度で表われ、ISIAIのくり返しを持つ三相ラメラ構造が見られる。これは前節で述べた例外の範疇に入るもので、組成比が高い両端鎖がラメラ構造をとろうと配位する際に、実際の半分の組成に相当する軟らかいポリイソプレン鎖が中間に入ったものであると考えられる。

これに対し五元ブロック共重合体ISIAI-2のモルフォロジーを図20に示した。図20a)のベンゼンキャストフィルムでは明確な三相ラメラ構造が見られる。三元と五元の分子構造を比較してみる

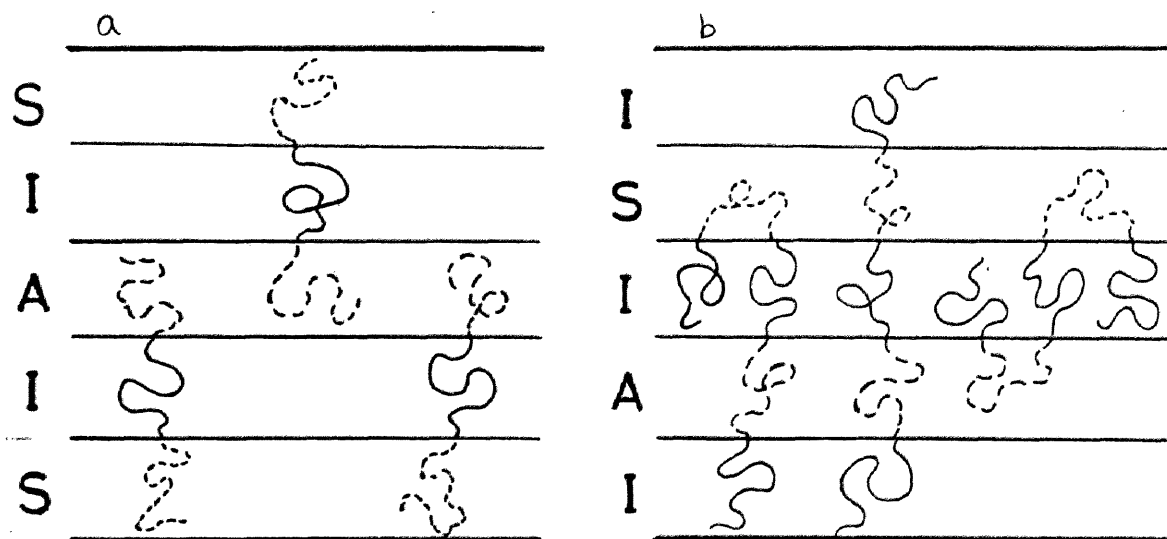


図21 三成分ブロック共重合体の三相ラメラ構造中の分子配列模式図

a) SIA b) ISIAI

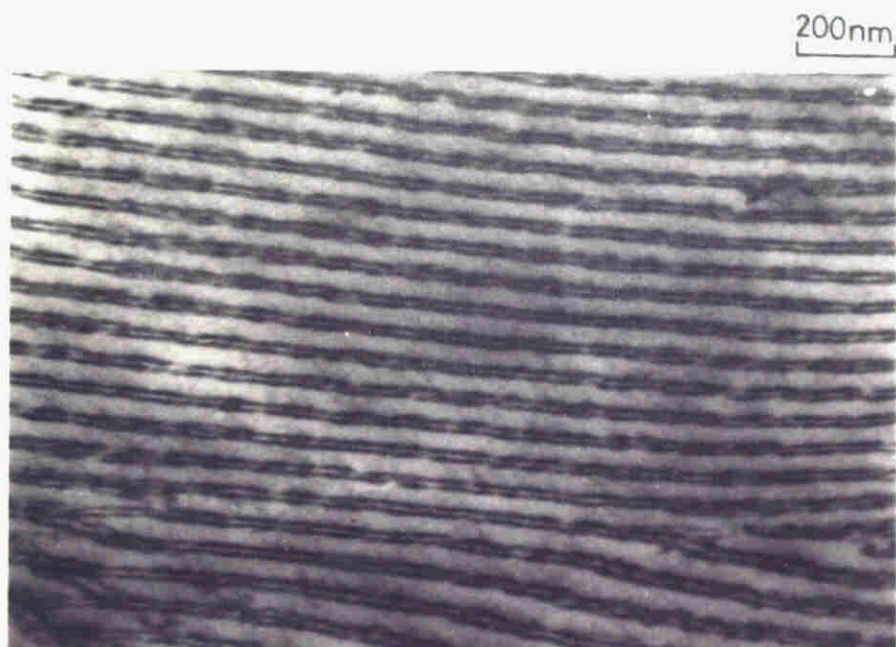


図 19 三元ブロック共重合体 SIA-1 の電子顕微鏡写真 キャスト溶媒: ベンゼン

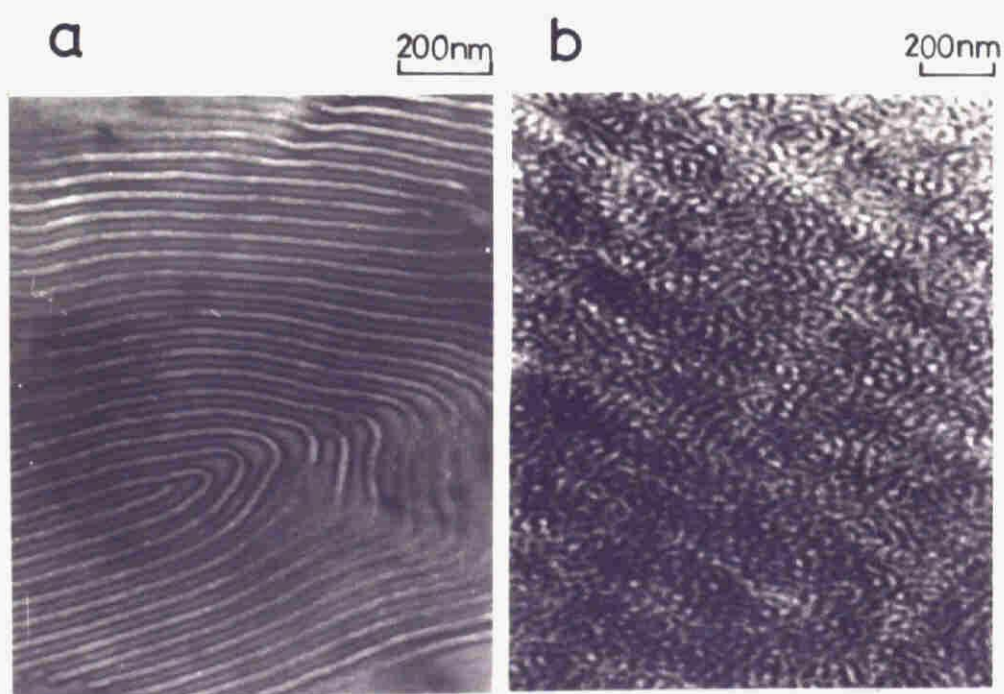


図 20 三成分五元ブロック共重合体 ISI AI-2 の電子顕微鏡写真 キャスト溶媒 a) ベンゼン
b) シクロヘキサン

と五元では三元よりさらに制限が多い。図21に模式的にその分子配列を示したが、b)のように、両端のポリイソプレン鎖以外の三つのブロックはその両端が固定されていて自由でなく連続相にならざるを得ない。どのI相についても条件は同じであるから、三つのイソプレン鎖の鎖長にあまり差がなく、他の二成分の鎖長がある程度長ければ三相ラメラになるのが最も安定した構造であり、容易にこの構造をとるものと思われる。三元の1:2:1に対応した、等しいラメラ相を持つための組成は2:3:2:3:2であろうと予想される。図20b)はISIAI-2のシクロヘキサンキャストフィルムのEMである。ここでも選択溶媒の効果が大きく、モルフォロジーは大きく乱れている。

第5章 高分子の部分鎖の拡がり

5-1. 序

高分子鎖のコンフォメーションは良溶媒中では Gauss 統計に従い、光散乱の角度分布は Gauss 鎖を仮定した Debye の理論によく一致する。一方良溶媒中では排除体積効果により理想鎖から多かれ少なかれずれている。良溶媒中のコンフォメーションも同様に光散乱の角度分布を測定することにより研究され、多くの研究があるがまだ満足できる結論に達していない。

Flory によれば、高分子鎖の排除体積効果による拡がり方は分子内のどの長さ部分をとっても均一であり (5-1) 式のように表わされる。

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = (|i-j|/N) \langle r_N^2 \rangle \quad \text{----- (5-1)}$$

ここで $\langle r_{ij}^2 \rangle$ は、1つの分子鎖中に N 個のセグメントを持つ分子の i, j セグメント間の平均自乗末端間距離を表わす。これは1つの極限的考えであり、これを分子の均一膨張長と呼ぶ。

部分鎖の膨張に関わるもう1つの極端な表わし方に (5-2) に示した Peterlin¹² の考えがある。

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = (|i-j|/N)^{1+\epsilon} \langle r_N^2 \rangle \quad \text{----- (5-2)}$$

ここで ϵ は膨張の程度を示す定数で良溶媒中では通常 0.2 である。(5-2) は分子鎖の拡がりには分子の長さのみに依存し、部分鎖はその位置にかかわらず、それは相等的な単独分子の拡がりと同じく、鎖が長くなるにつれ、膨張の程度も大きくなる。では実際の高分子の拡がり方はどうであろうか。

光散乱実験を行うと、散乱角 θ の小さくなるほど (5-1) 式が実験に一致するが、 θ の大きなときには実験は (5-1)

から与えられる。θの全領域にわたって実験と一致するモデルとして、野村らは(5-3)式を提案している。¹⁵

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = (i-j+1/N)^{1+\epsilon} \langle r_N^2 \rangle \quad i-j+1/N \gg 0 \quad (5-3a)$$

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = (i-j+1/N) \langle r_N^2 \rangle \quad i-j+1/N \ll 1 \quad (5-3b)$$

つまり部分鎖が短くと短かければ Peterlin 型の膨張を長くするにつれ Flory の考えに近づくのである。分子量が大きい分子量分布が狭いポリスチレンの光散乱実験によって、このモデルが実験と非常によく一致することが示されたが、これは部分鎖の拡がりも直接観測した訳ではない。

本章で、3章で得た鎖長の短い無水素化ポリスチレン及び部分ラベルポリスチレンを用い、希薄溶液、良溶媒中の中性子小角散乱測定により部分鎖の膨張についての知見を得、分子鎖の拡がり方について言及する。

5-2 装置及び測定

用いた装置はアメリカ商務省 National Bureau of Standards (NBS) の Small Angle Neutron Scattering (SANS) スペクトロメーターである。⁴¹ その装置の概略を図22に示す。

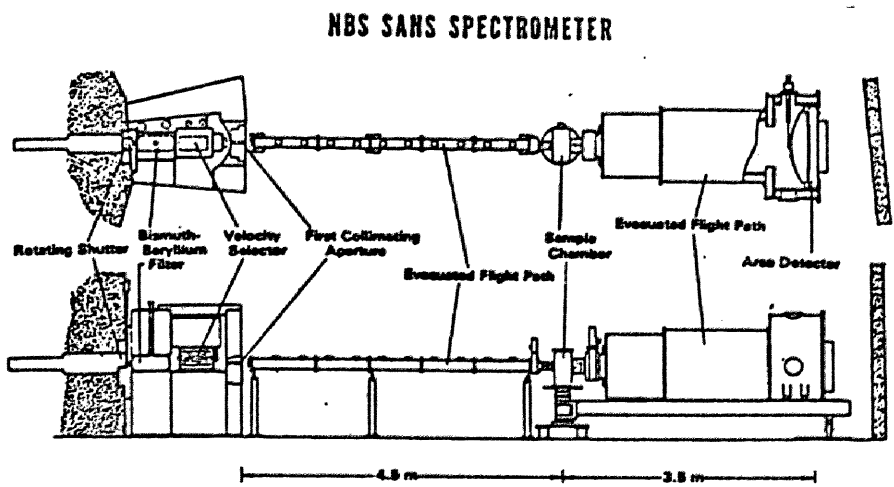


図22 中性子小角散乱(SANS)装置の概略図。

原子炉から出た熱中性子は液体窒素で冷やしたビスマスベリリウムフィルターでγ線と高エネルギー部が除かれ、さらに機械制御の速度セレクターで目的の波長の中性を選抜する。この装置の波長使用範囲は 4 \AA から 10 \AA であり、飛程方式で求めた波長分布は $\Delta\lambda/\lambda = 0.25$ と比較的広い。次にビームは 4.5 m の真空にした真集中コリメーション系に入る。コリメーション系には二種類あり、⁴² 一つは (A) 12ヶ所にセットされ各々9つの穴を持つ系で分解能は公称 $q_{\text{min}} = 4 \times 10^3 \text{ \AA}^{-1}$ と高く、もう一つは (B) 入口側と出口側の2ヶ所にタービュレーターを付けた各々 12 mm と 7 mm の穴を持つ系で分解能は $q_{\text{min}} = 1 \times 10^2 \text{ \AA}^{-1}$ である。散乱強度は、試料位置から 3.5 m の所にある二次元の位置敏感検出器で検出される。この検出器は $65 \text{ cm} \times 65 \text{ cm}$ の大きさをもち位置の分解能は 5 mm 、 2×128 チャンネルが一方向にある。

用いた試料は TUN-01, TUN-14, TUN-15 の3種のポリスチレンである。(3-3 参照) 中性子散乱では原子の散乱能の違いから試料による散乱に関する情報を得るため、溶液中の高分子からの散乱を測定する場合、溶媒の選択に充分注意しなくてはならない。ここで選んだ溶媒はポリスチレンの良溶媒である二硫化炭素である。この溶媒は光散乱の実験にはほとんど用いられなかったが、中性子に対する散乱長が通常のポリスチレンとほとんど等しく、この部分を実質上透明とみなすことができる。溶媒である二硫化炭素で測定した濃度は $0.8, 1.5, 2.5 \text{ wt\%}$ であるが、ブロック共重合体の場合には実質濃度は $1/10$ が以下で散乱強度が非常に弱いためこの二れを補うため厚さ 1 cm の石英セルを用いた。測定は室温(約 20°C)で行った。

5-3 データ解析

試料溶液からの散乱強度には目的とするポリ(スチレン-d)から

の散乱の他に、ポリ(スチレン)、溶媒、石英セル、空気からの散乱が含まれている。こゝでは溶媒、セル、空気の散乱の寄与を差し引き、ポリ(スチレン)については、純溶媒とポリ(スチレン)溶液の散乱強度曲線が実験誤差内で一致することを確かめた上で、その影響を無視した。

さて、希薄溶液の小角散乱における散乱強度の角度依存性より、(5-4)式に従い初期勾配から溶液中の粒子の慣性回転半径 $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ が求まる。

$$(KC/R(\theta))_{c=0} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \langle s^2 \rangle + \dots \right) \quad \dots (5-4)$$

$$\text{こゝで} \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad K \propto (a_m - a_s \frac{v_m^2}{v_s^2}) \quad \text{であり}$$

θ は散乱角、 λ は(中性子線)の波長、 a_m, a_s はポリマーを構成しているモノマー及び溶媒の散乱長、 v_m, v_s はそれらのモル体積である。これらのパラメータのうち中性子散乱で特に問題としては $f_s < 2$ かつ f_s が f_m の $1/2$ 波長 λ である。光源、線源が単色である光散乱、X線小角散乱と異なり、中性子散乱では、ある程度の強度を持つためには一般に波長の分布が広く、その補正をしなくてはならない。波長分布による散乱ベクトルのあいまい性を拭うためには、平均波長と(5-5)の単純平均 $\langle \lambda \rangle$ ではなく、逆数自乗平均 $\bar{\lambda}$ が望ましい。

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\int \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda}{\int I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad \dots (5-5) \quad \frac{1}{\bar{\lambda}^2} = \frac{\int \lambda^{-2} I(\lambda) \cdot d\lambda}{\int I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad \dots (5-6)$$

本実験で用いられた波長は $\langle \lambda \rangle = 5.46 \text{ \AA}$, $\bar{\lambda} / \langle \lambda \rangle = 0.985$
 $\bar{\lambda} = 5.38 \text{ \AA}$ である

こゝの解析上もう1つ大きな問題がある。SANS装置の低角の分解能は5-2で述べたように設計上の理論値であり、実際にはもう少し悪く、高分解能のグリマーシェンを用いる場合でも $q_{\min} = 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ が限界である。つまり慣性半径が

50 Å を越えようと (5-4) 式から精度良く $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を求めることは不可能である。よって本研究では散乱強度を溶液中の高分子鎖のセグメントのガウス分布を仮定して (5-7) の Debye 型の関数に合わせ、各測定濃度につきみかけの慣性半径を見積った。⁴³

$$I(\theta) = A + \frac{B}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) \quad \text{----- (5-7)}$$

ここで A は非干渉性散乱因子、B は角度 0 の強度であり $X = q^2 \langle S^2 \rangle$ であり、曲線フィットは A, B, X の 3 つをパラメータとした非線形の最小自乗法により行われた。図 23 にその一例を示す。この図にはこのポリメーショ方式による散乱強度分布が表わされていて白丸が (A)、黒丸が (B) (5-2 参照) のシステムから得られたものであるが、両方が同一曲線上にあり一致が良い。

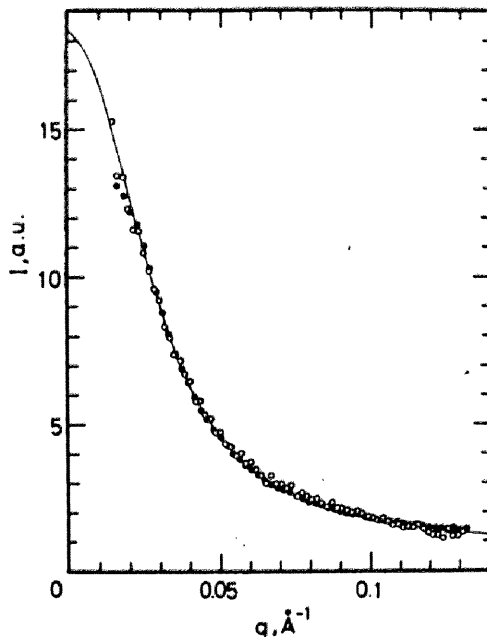


図 23. Debye 関数フィットの一例
試料; TUN-15, 濃度; 0.025 g/g, (○) high resolution (●) regular resolution

実験データの (5-7) 式へのフィットは低角の角度分布つまり X が小さい時の値が結果を支配する。ここで低角での測定値が精度良く得られているのと、部分ラベル試料が低角部でコリレーションホールに於けるピークを持つため $g_{min} = 0.015 \text{ Å}^{-1}$ までのデータをを用い、この角度付近の測定値の増減によりフィットによる誤差を見積った。得られたみかけの

表 10. 中性子散乱より求めたラベル部の慣性半径とその誤差

試料 コード	有限濃度 (Å)			無限希釈 (Å)
	0.8%	1.5%	2.5%	
TUN-01	43.8 ± 0.5	40.5 ± 0.4	35.6 ± 0.3	47.7 ± 0.6
TUN-14	52.6 ± 0.4	51.2 ± 0.1	50.0 ± 0.3	53.3 ± 0.5
TUN-15	58.5 ± 1.2	55.1 ± 2.1	51.9 ± 1.8	61.5 ± 1.9

慣性半径の値及びその誤差を表10に示した。TUN-01, TUN-14 での誤差はさほど大きくないが、TUN-15 での他の2つに比べ少し慣性半径が大きくなり低角での測定値の重要性が増すため誤差が大きいの。得られた値の誤差を考慮に入れ、3濃度から濃度0への外挿を行ない、無限希釈での慣性半径及びその誤差を求めた。濃度0への外挿を図24に示し、得られた値は表10に有限濃度での値と併わせて示す。図24の傾きが少し奇妙に見えるが、横軸は全溶質濃度をとっているため、TUN-14, TUN-15 の場合事情は複雑である。傾きの大きさが直接何を表わしているかについて説明できないが、有限濃度における実験データの(5-7)式へのフィットから得られる慣性半径は、高分子全体の排除体積効果で決まる軌道分布を持った単水素比部からの致乱的分子間干渉にRI影響を受けると考えられるので、図3の傾きの絶対値が、全体の分子量の大きさの目安になっていることを納得できる。

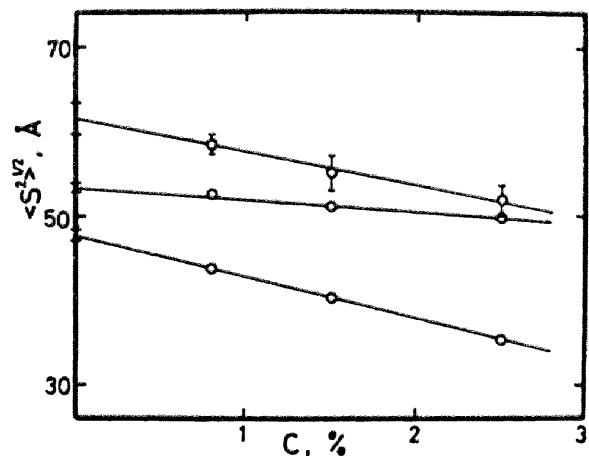


図24 ラベル部のみからの慣性半径の濃度0への外挿

5-4 部分鎖の膨張

前節で求めた部分鎖の拡がりとその膨張因子を誤差を含めて表11に示す。ここで M_R は スチレン-h と スチレン-d のモノマー単位の質量の違いを考慮してポリ(スチレン-h)の鎖長に換算したラベル部の分子量である。 $r = \langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ は、この分子量を持つ鎖の非擾乱状態の拡がりを、母液中の分子量分布の狭いポリスチレンの慣性半径の測定値から最小自乗法により得た(5-8)式の関係から見積もったものであり、 α_d は ^{11,44,45}

$$\langle S^2 \rangle_0^{1/2} = 0.286 M^{0.50} \text{ ----- (5-8)}$$

$\langle S^2 \rangle_{obs}^{1/2} / \langle S^2 \rangle_0^{1/2}$ である。αは比較のための良溶媒(ベンゼン, CS₂)中のポリスチレンについての光散乱及び中性子散乱の測定値から最小自乗法により得られる (5-9), (5-10)

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 0.123 M^{0.595} \text{ (ベンゼン) ----- (5-9)}$$

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 0.122 M^{0.60} \text{ (CS}_2\text{) ----- (5-10)}$$

から鎖全体の拡がり^{20,45,46}を計算したものである。これらの文献値と == で得られた TUN-01 の値を $\langle S^2 \rangle - M$ の両対数プロットで図25に示す。

表11 ラベル部の慣性半径と膨張因子

sample code	Mol. wt. of d-parts	Radius of gyration		Expansion factor	Expansion factor of the whole molecule	
	M (x10 ⁻⁴)	$\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ (Å, calc.)	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (Å, obs.)	a _d	a in CS ₂	a in benzene
TUN-01 (d)	2.5	45.2	47.7 ± 0.6	1.0 ± 0.0	1.1	1.1
TUN-14 (dh)	2.5	45.2	53.8 ± 0.6	1.1 ± 0.0	1.5	1.4
TUN-15 (hdh)	2.9	48.7	61.8 ± 1.0	1.2 ± 0.0	1.5	1.4

図25. 慣性半径と分子量

線1; 光散乱によるシクロヘキサンのポリ

(Z4レン-h) (□) 34.8°C (△) 34.6°C

中性子散乱によりシクロヘキサンのポリ(Z4

レン-d) (▽) 36°C

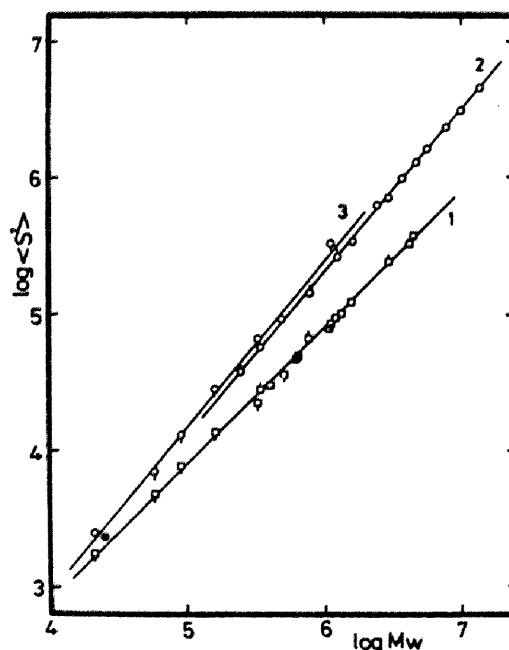
線2; LS によるベンゼン中30°Cでの

ポリ(Z4レン-h) (○) (●)

線3; NS によるCS₂中室温でのポリ(Z4

レン-d) (◇)

(●) 本実験



TUN-01の結果は線1と3の中間にあるが、これは分子量が小さいためであり、満足し得る結果である。また線2と3は位置が少し異なるがその違いはそれほど大きくなく、本質的ではない。

表11の α_d を比較するとTUN-14, TUN-15の場合、TUN-01より大きい。この差は実験誤差を越えて有意であるが、TUN-14とTUN-15の差については微妙である。一方 α_d を分子量全体の拡がりの指標 α と比較するとかなり小さい。この二つの事実は、高分子鎖の排除体積効果による膨張の様式が、Floryの式(5-1)にもPeterlinの式(5-2)にもあてはならず、野田らが提案した(5-3)式に1行1行あてはまっていることを示唆している。部分鎖の位置による α の違いについては、現在までのデータからは厳密な結論を得るのは困難であるが、端から中心に近づくにつれ、他の部分と接触する確率が高くなるため、 α は小さくなるものと予想される。

部分鎖の拡がりや予測する閉じた型の理論式は5.11の2²での実験結果を一次の擾動理論^{47,48}及びモンテカルロ計算の結果¹⁶と比較してみる。

倉田、山川らによる一次の擾動理論によると⁴⁷、 N 個のセグメントからなる高分子全体の慣性半径についての膨張因子は

$$\alpha_s = 1 + 1.276 Z \quad \text{----- (5-11a)}$$

$$Z = (3/2\pi a^2)^{3/2} \beta \cdot N^{1/2} \quad \text{----- (5-11b)}$$

のように表わされる。ここで a はセグメント長、 β は排除体積を大きさを示すパラメーターで、 Z は N 本のクラスター積分と叫ばれる。

そして倉田らは(5-11b)で定義される Z を用い、 N 個のセグメントからなる高分子の i 番目と j 番目のセグメント間の平均自乗末端間距離をあらわす場合について計算し次のように表わされるとした。

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = (j-i) a^2 [1 + X(N, i, j) Z] \dots (5-12a)$$

$$X(N, i, j) = \frac{4}{3} N^{-1/2} \left\{ \frac{8}{3} (j-i)^{1/2} - 4(N-i)^{1/2} - 4j^{1/2} + N^{1/2} (j-i) \right. \\ \left. - \frac{8}{3} (j-i)^{-1} \left[(N-j)^{3/2} - (N-i)^{3/2} - j^{3/2} + i^{3/2} \right] \right\} \dots (5-12b)$$

今 平均自乗末端間距離の平方根についての振動理論に
よる膨張因子を α_p と定義すべし

$$\alpha_p^2 \equiv \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle}{(j-i) a^2} = 1 + X(N, i, j) Z \dots (5-13)$$

と書くことができる。

さて (5-11), (5-12), (5-13) から各試料についての α_p を求めようとするが、まず (5-11b) から排除体積の関数 Z と分子量 M の関係を求めなければならぬ。 $Z-M$ の関係を求める方法はいくつかあるが、決定的な方法はない。一次の振動理論を適用するのむしろその一つであるが、一般には正しくない。しかし、ここでは議論の中で矛盾をおこさぬため、TUN-01 についての実験結果を (5-11a) に適用して Z の関係を求めた。この結果は $Z = 6.13 \times 10^{-4} M^{1/2}$ である。また位置に依存したパラメータ $X(N, i, j)$ を決定するため、TUN-01 の全セグメント数を n とすると、ラベル試料 (TUN-14 と TUN-15) についての N, i, j は各々、TUN-14 については $N = 16.6n, i = 0, j = n$, TUN-15 については $N = 11.6n, i = 5.6n, j = 6.8n$ である。これらの値を (5-12b) 式に入れた X を計算すると TUN-14, TUN-15 について各々 0.435, 0.896 という値を得る。これらの値と上で求めた $Z-M$ の関係を用い、(5-13) 式から α_p を計算する。ここでは慣性半径に基づく膨張因子 α_s と平均自乗末端間距離に基づく α_p との相違は無視した。結果を表 12 に示す。これらの値を比較すると、一次の振動理論から

得られる部分鎖の拡がりは相当する短い鎖全体より大きく中心付近 (TUN-15) は末端 (TUN-14) より大きい。これは本研究の結果と定性的に一致した結果である。

Wall と Erpenbeck¹⁶ はモンテカルロ法により、 N 個のセグメントよりなる高分子の平均自乗末端間距離 $\langle r_N^2 \rangle$ とその中の i 番目と j 番目のセグメント間についての距離 $\langle r_{ij}^2 \rangle$ の間の経験式を次のように提出した。

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = I(N, i, j) \langle r_N^2 \rangle \quad \text{----- (5-14a)}$$

$$I(N, i, j) = 1.09 \left| \frac{i-j}{N} \right|^{1.13 + \nu(i, j)} \quad \text{----- (5-14b)}$$

$$\nu(i, j) = 0.36 \left| \frac{i-j}{N} \right| \left| 1 - \frac{i+j}{N} \right| \quad \text{----- (5-15c)}$$

今、部分鎖における $\langle s^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$ の比が、分子全体のそれと等しいと仮定すると (5-14a) は

$$\langle s_{ij}^2 \rangle = I(N, i, j) \langle s_N^2 \rangle \quad \text{----- (5-15a)}$$

と書き換えられ、慣性半径に基づく膨張因子は

$$\alpha_M^2 \equiv \frac{\langle s_{ij}^2 \rangle}{\langle s_{ij}^2 \rangle_0} = I(N, i, j) \frac{\langle s_N^2 \rangle}{\langle s_N^2 \rangle_0} \quad \text{----- (5-15b)}$$

となる。 $I(N, i, j)$ の値は TUN-14 については 0.043, TUN-15 については 0.080 である。(5-15b) において $\langle s_N^2 \rangle$ は分子全体の慣性半径の二乗を、 $\langle s_{ij}^2 \rangle_0$ は部分鎖の非摂動慣性半径の二乗を表わしている。したがって $I(N, i, j)$ の値と式 (5-8), (5-9) を用い、(5-15b) より α_M が計算される。このようにして得られたモンテカルロ法による膨張因子 α_M も表 12 に併わせて示す。表よりモンテカルロ計算も、長い分子鎖中の部分鎖はそれと同じ長さを持つ分子全体

より大きく広がっていることが判
る。つまり平均自乗末端間距離
と分子量の関係は、部分鎖につ
いては分子全体と同等に扱
えなければならないことを意味している。

また、鎖の膨張に関してよく
用いられる“blob”モデルでは^{49,50}
観察している部分のセグメントの数
がある臨界値より小さければ

その部分のコンformationは Gauss 分布をしているが、遠く離
れた所を見ると、排除体積効果が大きく効いてくる。

$$\langle r^2_{ij} \rangle \propto |i-j| \quad |i-j| < n_c \quad \text{--- (5-16a)}$$

$$\langle r^2_{ij} \rangle \propto |i-j|^{1+\epsilon} \quad |i-j| > n_c \quad \text{--- (5-16b)}$$

ここで ϵ は $|i-j|$ に無関係に一定値をとる。このモデルでは、
部分鎖であるか、分子全体であるかにかかわらず、同じ長さの
鎖について等しい膨張因子を与える。したがって blob モ
デルでは本研究における実験結果を説明し得る。

表12. 部分鎖の膨張因子

sample code	α_d	α_p	α_M
TUN-01	1.06	1.06	1.13
TUN-14	1.16	1.08	1.24
TUN-15	1.26	1.14	1.27

α_d : Experimental expansion factor

α_p : The first perturbation theory

α_M : Monte Carlo calculation

第6章 結 語

本研究により得られた結論を以下に要約する。

- 1) 極性物質 4-ビニルベンジルジメチルアミン(4-VBDMA)を用いて、アニオン重合法によりベンゼンを溶媒とし、*sec*-ブチリチウムを開始剤として、スチレン、イソプレンとの三成分ブロック共重合体を合成し、分子量分布の狭い試料が得られる条件について検討した。その結果、トリフェニルメチルリチウム(トリチルリチウム)を用いて4-VBDMAモノマーを注意深く精製し、スチレン、4-VBDMA、イソプレン(SAI)の順、或いはスチレン、イソプレン、4-VBDMA(SIA)の順に重合すれば高分子の不純物を含まず、設計通りの分子組成を持つ試料が定量的に得られることが判った。またその分子量分布はかたより狭いことを確かめた。この方法の応用として、同じ物質系にてイソプレンを三つのブロックに分け、ISI-AI型の三成分五元ブロック共重合体の合成も試み、三元の場合とほぼ同程度の分子量分布を持ち、分子量もある程度大きな試料を得ることに成功した。
- 2) 中性子散乱によりポリマーの一部を観察する目的にて、重水素ラベル試料の合成を行った。重水素ラベルはスチレン-*d*8モノマーを用い、通常のスチレン及びイソプレンとのブロック共重合によった。スチレン-*d*8モノマーはその製法に起因してモノブロモベンゼンを少量含み、その除去が困難であったが、液体クロマトグラフィー又は1)と同様のトリチルリチウムを用いた精製により純粋なモノマーを得る方法を見出した。重合は、いずれもベンゼンを溶媒とし、*sec*-ブチリチウムを開始剤として行った。重水素ラベルポリ

スチレンは鎖の末端部をラベルしたもの、中心付近をラベルしたもの及びそれらのラベル部に相当する分子量の低い重水素化スチレンホモポリマーを得た。スチレン-d₈とイソプレンのブロック共重合体は、イソプレンから開始した組成の異なる二種の試料を得た。これらはいずれも設計通りの分子量を持ち、分子量分布は狭いことを確認した。

- 3) 1) で得られた試料を用い、溶媒キャストフィルムの電子顕微鏡写真観察により、組成、キャスト溶媒の違いによる三成分ブロック共重合体のモルフォロジーの変化を二成分の場合と比較検討した。

まず、オスミウム酸染色法で三つの物質が白(スチレン)、黒(イソプレン)、灰色(4-VBDMA)に染め分けられることを確認した。ミクロ相分離構造は、三成分共ある程度の分子量を持つと鮮明である。

共通良溶媒からキャストしたフィルムのモルフォロジーは、組成の変化により二成分の場合の Molau の定律に準拠して変化する。しかし、一つの物質の分率が0.5以下でもその物質をマトリックスとしたシリンダー構造をとる。並びに共通の中心を持つ球及び球殻を持つ構造はその分子構造上の制限からとりにくいこと。さらには非平衡因子の存在により、三相ラメラ構造はごく限られた場合にしか見られたいことが判った。また、一成分に対する選択溶媒を用いると二成分の場合にも増して規則構造をとりにくく無秩序性の高い構造が観察された。

次に SIA 型と LSIAI 型のモルフォロジーを比較する。I の組成が低く、S、A の組成が双方共高ければ、三相ラメラ構造の例外としてこの構造をとることが判った。また LSIAI 型の三成分互元ブロック共重合体では、モルフォロジー形成時に三元

りさらに制限が大きい。SIAと同じ ISIA のくり返しを持つ
三軸ラメラ型のモルフォロジーが表われ多いことが明らかにされた。

- 4) 2) で得られた末端及び中心をラベルしたポリスチレンの良溶媒、希薄溶液中の中性子小角散乱測定を行ない、部分鎖の拡がり及び排除体積効果の影響を検討した。散乱強度の角度分布の初期勾配より慣性半径を精度よく見積ることから得られたので、ここでは散乱関数をセグメントの Gauss 分布を仮定して Debye 型の関数にフィットさせて有限濃度でのみかけの慣性半径を得、それらを無限希釈に外挿してラベル部の慣性半径を得た。その結果、長い分子鎖中の部分鎖は同じ長さの短い分子全体に拡がっているが、その膨張因子は分子全体のそれより小さいことが明らかにされた。これは良溶媒中の高分子が $\langle r_{ij}^2 \rangle \propto |i-j|^{1+\epsilon}$ で表現される Peterlin 型の膨張の様式でも、 $\langle r_{ij}^2 \rangle \propto |i-j|$ とする Flory の均一膨張でも表わされ、これらの中間であることを意味している。またこの結果は拡散理論及びモンテカルロ計算を用いた部分鎖の拡がりの予想とも定性的に一致している。

References

- 1 G. E. Molau, in "Block Polymers" (S. L. Aggarwal, ed.), Plenum Press. New York (1970) PP 79-106
- 2 a) D. J. Meier, J. Polym. Sci., C-26 81 (1969)
b) D. J. Meier, Polym. Prep. A. C. S. 15 171 (1974)
- 3 a) E. Helfand, Y. Tagami, J. Chem. Phys., 62 1327 (1975)
b) E. Helfand, *ibid* 62 999 (1975)
c) E. Helfand, Macromolecules 8 552 (1975)
d) E. Helfand, Z. R. Wasserman, Macromolecules, 9 879 (1976)
- 4 R. E. M. Gallot, J. Appl. Polym. Sci., 85 (1978)
- 5 T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, J. Polym. Sci., A-2, 7 1283 (1969)
- 6 T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, Macromolecules, 13, 1237(1980)
- 7 S. Z. Abbas, R. C. Pollar, Polymer 15 541 (1974)
- 8 G. S. Fielding-Russel, P. S. Pillai, Polymer 15 97 (1974)
- 9 Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto, M. Nagasawa, Macromolecules, 13 1053 (1980)
- 10 K. Arai, T. Kotaka, Y. Kitano, K. Yoshimura, *ibid.* 13 1670 (1980)
- 11 J. P. Cotton, P. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, Macromolecules 7 869 (1974)
- 12 A. Peterlin, J. Chem. Phys. 23 2464 (1955)
- 13 O. B. Ptitsyn, Zh. Fiz. Khim, 31 1091 (1957)
- 14 Y. Miyaki, Y. Einaga, H. Fujita, Macromolecules 11 1180 (1978)
- 15 I. Noda, M. Imai, T. Kitano, M. Nagasawa, *ibid* 16 425 (1983)

- 16 F. T. Wall, J. J. Erpenbeck, J. Chem. Phys., 30 634 (1959)
- 17 M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes, Macromolecules 8 804 (1975)
- 18 C. E. Williams, M. Nierlich, J. P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P. G. de Gennes, M. Rinando, M. Moan, C. Wolff, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 17 3 9 (19 9)
- 19 R. W. Richards, J. L. Thomason, Polymer 22 581 (1980)
- 20 R. Duplessix, J. P. Cotton, H. Benoit, C. Picot, Polymer 20 1181 (1979)
- 21 L. M. Ionescu, Doctor Thesis, L'Universite. Louis Pasteur de Strasbourg, 1976.
- 22 C. C. Han, B. Mozer, Macromolecules 10 44 (1977)
- 23 Y. Higo, H. Choshi, T. Fujimoto, M. Nagasawa, Polym. J. 12 729 (1980)
- 24 Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto, M. Nagasawa, Macromolecules 13 1053 (1980)
- 25 Y. Matsushita, H. Furuhashi, H. Choshi, I. Noda, M. Nagasawa, T. Fujimoto, C. C. Han, Polym. J., 14 489 (1982)
- 26 Y. Matsushita, K. Yamada, T. Hattori, T. Fujimoto, Y. Sawada, M. Nagasawa, C. Matsui, Macromolecules 16 10 (1983)
- 27 H. Funahashi, Y. Miyamoto, Y. Isono, T. Fujimoto, Y. Matsushita, M. Nagasawa, *ibid.* 16 1 (1983)
- 28 Y. Matsushita, I. Noda, M. Nagasawa, C. C. Han, T. P. Lodge E. J. Amis, Submitted to Macromolecules.
- 29 M. W. Duch, D. M. Grant, Macromolecules 3, 165 (1970)
- 30 M. Puval, R. Duplessix, C. Picot, P. Rempp, H. Benoit, J. P. Cotton, G. Jannink, B. Farnoux, R. Ober, J. Polym. Sci, Polym. Lett, Ed. 14 585 (1976)

- 31 G. Hadziioannou, C. Picot, A. Skoulios, M. L. Ionescu, A. Mathis, R. Duplessix, Y. Gallot, J. P. Lingelser, *Macromolecules* 15 263 (1982)
- 32 D. de Soete, R. Gijhels, and J. Hoste, "Neutron Activation Analysis," Willey-Interscience, New York, N. Y, 1972
- 33 H. Ohtani, S. Tsuge, Y. Matsushita, M. Nagasawa, *Polym. J.* 14 493 (1982)
- 34 古橋裕之 修士論文 名古屋大学 (1982)
- 35 M. Matsuo, *Jpn. Plast.* 2 6 (1968)
- 36 K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, 7, 38 (1967)
- 37 D. J. Warsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.*, 42 2884 (1964)
- 38 E. E. Underwood, "Quantitative Stereology", Addison-Wesley, Reading, Mass., 1970
- 39 Y. Isono, H. Tanisugi, K. Endo, T. Fujimoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules* 16 5 (1983)
- 40 M. Shibayama, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules* 15 274 (1982)
- 41 C. J. Glinka, AIP. Cont. Proc. No. 89, Neutron Scattering Argonne National Lab., 1981, pp. 395-397.
- 42 E. J. Amis, C. J. Glinka, C. C. Han, H. Hasegawa, T. Hashimoto, T. P. Lodge, Y. Matsushita, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 2442 215 (1983)
- 43 T. Ohta, Y. Ohno, K. F. Freed, *Macromolecules* 14 1588 (1981)
- 44 G. C. Berry, *J. Chem. Phys.* 44 4550 (1966)
- 45 A. Yamamoto, M. Fujii, G. Tanaka, H. Yamakawa, *Polym. J.* 2 799 (1971)
- 46 M. Fukuda, M. Fukutomi, Y. Kato, T. Hashimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12 871 (1974).

- 47 M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys, 28,
785 (1958)
- 48 Z. Alexandrowicz, Y. Accad, J. Chem. Phys, 54 5338 (1971)
- 49 B. Farnoux, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, G. Jannink,
M. Nierlich, P. G. de Gennes, J. Physique 39 77 (1978)
- 50 A. Z. Akcasu, C. C. Han, Macromolecules, 12, 276 (1979)

Publications

- 1) Yushu Matsushita, Haruhisa Choshi, Teruo Fujimoto,
Mitsuru Nagasawa, *Macromolecules* 13, 1053(1980)
- 2) Yushu Matsushita, Hiroyuki Furuhashi, Haruhisa Choshi,
Ichiro Noda, Mitsuru Nagasawa, Teruo Fujimoto, Charles
C. Han, *Polymer J.* 14, 489(1982)
- 3) Yushu Matsushita, Katsuya Yamada, Toshihiro Hattori,
Teruo Fujimoto, Yasuhide Sawada, Mitsuru Nagasawa,
Chiaki Matsui, *Macromolecules* 16, 10(1983)
- 4) Hideo Funabashi, Yasushi Miyamoto, Yoshinobu Isono,
Teruo Fujimoto, Yushu Matsushita, Mitsuru Nagasawa,
Macromolecules 16, 1(1983)
- 5) Yushu Matsushita, Ichiro Noda, Mitsuru Nagasawa,
Charles C. Han, Timothy P. Lodge, Eric J. Amis,
Submitted to *Macromolecules*

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御指導、御鞭撻を頂いた永沢満教授に、心から感謝の意を表します。本研究の企画、推進に際し、御指導と御助言、有益な議論を頂いた、野田一郎助教授、藤本輝雄長岡技術科学大学教授に深く感謝します。本研究の重要な部分を占める、電子顕微鏡によるモルフォロジーの観察において御指導と多大な御協力を頂いた名古屋大学農学部の松井千秋助教授、京都大学工学部の河合弘迪教授、長谷川博一助手、柴山亮弘博士に謹んで感謝します。また中性子小角散乱測定において御協力を頂いたアメリカ商務省 National Bureau of Standards の Dr. Charles C. Han, Dr. Timothy P. Lodge, Dr. Eric J. Amis に感謝の意を表します。本研究を進める上で常に激励と御協力を頂いた調子晴久技官、肥後裕仁博士、はじめ永沢研究室の諸氏、長岡技術科学大学の藤本研究室の諸氏、試料合成上のガラス細工技術において御協力を頂いた実験実習工場の渡辺寿学技官、井村立美技官に心から感謝致します。また本研究の一部は、古橋裕之氏、服部敏裕氏、山田克弥氏、船橋英雄氏、宮本康司氏、沢田泰秀氏との共同研究であり、特に実験を進める上で多大な御協力を頂きました。これらの方々に深く感謝する次第です。