

令和5年度 修士学位論文

Poly(isoprene)/Poly(4-alkylstyrene)ブレンドの
相溶性の温度依存性のマルチスケール評価

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻

ナノ解析物質設計学講座

レオロジー物理工学研究グループ

282222123 鈴木 海渡

Poly(isoprene)/Poly(4-alkylstyrene)ブレンドの相溶性 の温度依存性のマルチスケール評価

レオロジー物理工学研究グループ 鈴木 海渡

【緒言】 化学構造の異なる高分子のブレンドの多くは相溶せず相分離するが、特定の組み合わせでは分子レベルで相溶する。それらは温度変化に対して相溶-非相溶の相転移を起こし、温度上昇で相溶する上限臨界溶解温度(UCST)や、温度上昇で相分離する下限臨界溶解温度(LCST)を示す。ポリマーブレンドの相溶性は様々な測定により調査されているが、分子の化学構造と相溶性の関係や相転移の分子ダイナミクスは未だ完全には理解されていない。本研究では、光学顕微鏡(OM)観察、小角中性子散乱(SANS)測定、超高压電子顕微鏡(TEM)観察を用いてポリマーブレンドの相構造をマルチスケールに観察、評価した。本研究では、Poly(isoprene)(PI)と相溶性を示し、化学構造を系統的に変化可能な Poly(4-alkyl styrene)とのブレンドを対象とした。

【実験】 図 1 に示した(a)重水素化ポリイソプレン(dPI) ($M_w=1.8 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.02$)は Polymer Source から購入し、(b) Poly(4-*iso*-propylstyrene)(PiPS) ($M_w=1.33 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.01$)、(c) Poly(4-*iso*-butylstyrene)(PiBS) ($M_w=1.33 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.01$)は共同研究者から提供を受けた。PiPS または PiBS と dPI を種々 dPI の体積分率(Φ_{dPI})で混合、溶液キャスト、真空乾燥後、アルゴン雰囲気下で SANS 測定用組立セルに試料充填した。SANS 測定では東大物性研中性子科学研究施設 SANS-U ビームラインにて、カメラ長 1 m と 8 m、温度 10~80 °C の範囲で測定した。

【結果および考察】 図 2 に $\Phi_{dPI}=0.4$ の dPI/PiPS ブレンドの SANS 測定結果を示す。散乱ベクトル $q \leq 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ の低 q 域で、温度上昇に伴い散乱強度 $I(q)$ が減少した。この結果は温度が高いほど PI と PiPS の両者の濃度ゆらぎが大きくなり、相分離へ向かう UCST 型の相挙動に相当する。PI/PiBS ブレンドの SANS プロファイルは PI/PiBS ブレンドと温度依存性が異なり、LCST 型の相挙動を示した。それぞれの SANS プロファイルを乱雑位相近似(RPA)[1]でフィッティングすることによってポリマー間の相互作用(χ)パラメータを算出した。図 3 に算出した PI/PiPS 及び PI/PiBS における χ と、PI/Poly(4-*n*-ethylstyrene)(PnES)[2]及び PI/Poly(4-*tert*-butylstyrene)(PtBS)[3]における χ を示す。この結果より、化学構造と相溶性の温度依存性について、PI/Poly(4-alkyl styrene)ブレンドでは相溶しやすさは分岐があってもアルキル基の長さが支配的であることと、アルキル基炭素数が大きい分岐が多いほど LCST を示しやすいことが示唆された。これらの結果より、側鎖に分岐を含む場合でも側鎖の長さは相溶性に、側鎖の嵩高さは相溶性の温度依存性に寄与している可能性が示唆された。

[1] P. G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press (1979).

[2] S. Matsushima, et al., *J. Polym. Sci., Part B*, **55**, 1791 (2017).

[3] K. Yurekli, et. al., *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 3204 (2004).

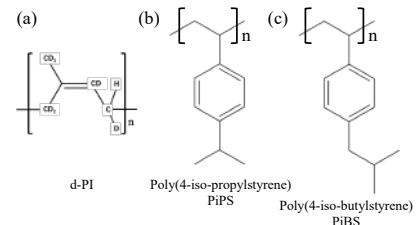


図 1. SANS 測定に用いた高分子の化学構造

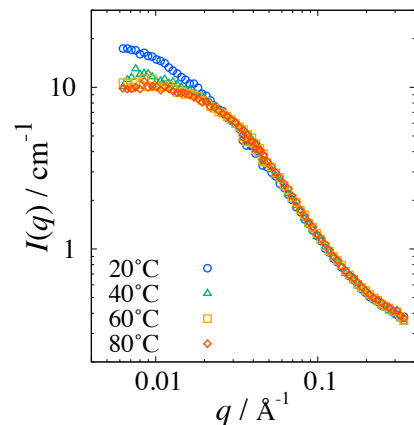


図 2. PiPS/dPI ($\Phi_{dPI} = 0.4$) の SANS プロファイルの温度変化

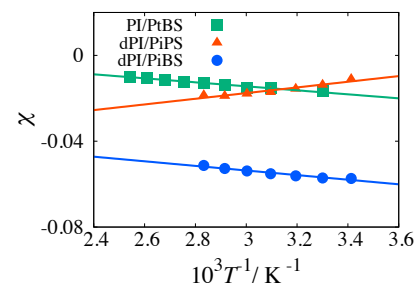


図 3. RPA 解析から見積もった各体積分率の PiBS/dPI ブレンドの χ の温度依存性

目次

要旨	1
第 1 章 序論	5
1.1 ポリマーブレンドの相溶性	5
1.1.1 ポリマーブレンドの概要	5
1.1.2 相溶性ポリマーブレンド	6
1.2 ポリマーブレンドの相溶性の温度依存性	7
1.3 相溶性の温度依存性と化学構造に関する系統的な研究	7
1.4 STEM-EELS 測定による相溶性評価	8
1.5 ポリマーブレンドの相転移ダイナミクスの直接観察	8
1.6 本研究の目的	8
第 2 章 試料のキャラクタリゼーション	10
2.1 試料の概要	10
2.2 PI のキャラクタリゼーション	10
2.2.1 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)	11
2.2.2 測定方法	11
2.2.3 測定結果	11
2.3 多角度光散乱法 (MALS) 測定	12
2.4 本研究で使用した試料まとめ	12
第 3 章 光学顕微鏡 (OM) 観察による相挙動の評価	13
3.1 OM 観察用試料調製	13
3.2 観察方法	13
3.3 OM 観察結果	14
3.4 OM 観察結果の考察	16
第 4 章 小角中性子散乱 (SANS) 測定による相溶性の評価	17
4.1 SANS 測定用試料調製	17
4.2 測定方法	17
4.3 SANS 測定結果	18
4.3.1 温度に対する散乱強度プロファイル	18
4.4 SANS 測定結果の解析及び考察	19

4.4.1	インコヒーレント散乱の評価	19
	柴山らの方法によるインコヒーレント散乱の算出	19
	SANS 実験によるインコヒーレント散乱の測定	19
	インコヒーレント散乱の比較	20
4.4.2	乱雑位相近似 (RPA) による解析	21
4.4.3	Zimm プロットによる解析	23
4.4.4	各ブレンドにおける χ の温度依存性	24
	χ の解析方法依存性	25
4.4.5	$\chi = 0$ の散乱強度との比較	25
	ポリスチレン側鎖のアルキル基の構造と相溶性の温度依存性及び χ	26
4.4.6	溶解度パラメーターとの比較	28
第 5 章	超高圧電子顕微鏡 (TEM) 観察による相溶性の評価	30
5.1	TEM 観察用試料調製	30
5.2	STEM-EELS 測定方法	30
5.3	STEM-EELS 測定結果	31
5.3.1	PI/PS ブレンド及び PI/PnES ブレンドの TEM 像	31
5.4	STEM-EELS 測定結果の解析及び考察	33
5.4.1	EELS 解析及び考察	33
5.4.2	ポリマーブレンドの相転移ダイナミクスの TEM 観察	34
5.4.3	EELS による界面濃度プロファイルの解析	34
	各成分の EELS プロファイル解析及び界面濃度プロファイル算出	34
	Helfand-Tagami 理論による χ の算出	35
	界面濃度プロファイルに関する考察	36
	界面濃度プロファイルに関する展望	36
第 6 章	フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定による相互作用の評価	37
6.1	FT-IR 測定用試料調製	37
6.2	測定方法	38
6.3	FT-IR 測定結果	38
6.4	FT-IR 測定結果の解析及び考察	40
第 7 章	結論	42
	謝辞	43
付録 A	ポリマーブレンドに関する理論	45
A.1	Flory-Huggins 理論	45
A.2	高分子の自己無撞着場理論 (SCFT)	45
A.2.1	平均場近似	46
A.2.2	経路積分	46
A.2.3	Edwards 方程式	46

A.2.4	セグメント濃度分布	47
A.2.5	SCF 法について	47
付録 B	OM 観察結果の補足事項	48
B.1	1,2- $\&$ 3,4-PI/PiBS ブレンドの相溶性観察	48
付録 C	SANS 解析における補足事項	50
C.1	画像解析による散乱強度の補正	50
C.2	SANS における体積分率依存性について	51
付録 D	TEM 観察結果の補足事項	54
D.1	TEM 像の時間変化	54
参考文献		56

第1章

序論

1.1 ポリマーブレンドの相溶性

1.1.1 ポリマーブレンドの概要

ポリマーブレンドとは、2種類以上のポリマーを混合した系であり、混ぜるだけで高機能な材料を実現することができるという利便性から幅広い産業で役立っている [1]。異種ポリマーを混合したポリマーブレンドは、低分子量物の混合物と違い、混合した際のエントロピーの利得が少ない。エンタルピーの効果が支配的となるため、ほとんどのポリマーブレンドの組み合わせは混ざりにくく、一般的には図 1.1 の模式図のようにマクロ相分離してマイクロメートルスケールのドメインを形成する。

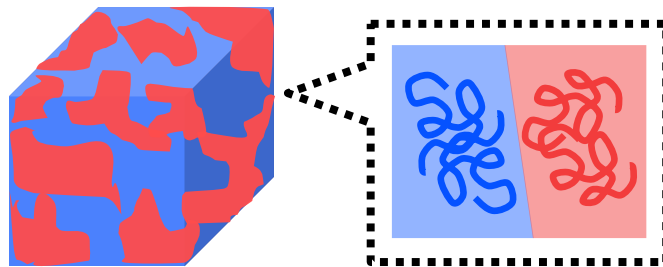


図 1.1 マイクロメートルオーダーで相分離するポリマーブレンドの模式図

このことは Flory-Huggins(FH) 理論のポリマーブレンドの自由エネルギーの式からも示されている [2,3]。2元ポリマーブレンドの自由エネルギーは規格化された混合自由エネルギーを $\frac{\Delta F}{k_B T}$ 、高分子種 $i(i=A \text{ or } B)$ の体積分率、重合度を ϕ_i 、 N_i 、モノマー A,B 間の相互作用パラメーターを χ_{AB} として次のように書くことができる。

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (1.1)$$

ここで右辺第 1,2 項が高分子が紐状であることに由来する配置のエントロピーの寄与を表す。配置のエントロピーは N_i に反比例するため N_i が大きい高分子では ϕ の変化に対する ΔF の変化は小さくなる。そのため、右辺第 3 項のポリマー間のエンタルピーの寄与が支配的になる。 χ には微小な化学構造の違いが反映され、一般的に χ は正であり相分離することが知られている。互いに化学構造が似ている組み合わせにもかかわらず非相溶となることは実験的にも確認されており、例としてはポリエチレン (PE)/ポリプロピレン (PP) [4]、PS/ポリビニルピリジンブレンドがあげられる。

このような非相溶性ブレンドは 1950 年代から盛んに研究されており [5–8]、特に産業的に利用されていた PS とゴム材料のブレンドが盛んに調査された [5, 6]。

1.1.2 相溶性ポリマーブレンド

式 1.1 からわかるように、ポリマーブレンドの相溶非相溶の相転移を決定するパラメーターは N_i と χ_{AB} である。ポリマーブレンドが相溶する条件として N_i が小さい場合と χ_{AB} が小さい場合に分けられる。

N_i が小さい場合では $\chi_{AB} > 0$ でも相溶することが知られている。例えば、ポリイソブレン (PI)/PS ブレンド [9] やポリスチレン (PS)/重水素化 PS [10] は互いの分子量が大きいときは非相溶であると知られているが PI、PS の分子量が共に数千程度の場合室温で相溶することが分かっている。

χ_{AB} が小さい場合や負の場合にはポリマーブレンドは N_i が大きくても相溶する。このようなポリマーブレンドは相溶性ポリマーブレンドと呼ばれ、そのような組み合わせが存在することは非常に珍しいがこれまでにいくつか報告されている [11–24]。しかし、どのような組み合わせのポリマーブレンドが相溶性を示すかや、 χ_{AB} の起源については未だ詳しく分かっておらず、ポリマーブレンドに関する重要な課題となっている。

ポリマーブレンドにおける相溶性や相構造の評価としてこれまでに、光学顕微鏡 (OM) 観察、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による実空間観察、光散乱測定、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、小角中性子散乱 (SANS) 測定による散乱を通しての評価が主に行われている。しかし、これまでの評価手法にはそれぞれ欠点が存在する。各測定の特徴を表 1.1 にまとめた。

表 1.1 ポリマーブレンドの相構造の評価手法の特徴 [25]

	OM 及び光散乱 (LS) 測定	電子顕微鏡 (SEM/TEM)	小角散乱測定 (SAXS/SANS)
プローブ	可視光線	電子線	X 線/中性子線
測定スケール	$\mu\text{m} \sim$	$\text{nm} \sim \mu\text{m}$	$\text{\AA} \sim \text{nm}$
相分離構造の観察	○ [26]	○ [27, 28]	○ [15, 21, 23, 29–36]
相転移ダイナミクスの観察	○ [37]	×	○ [15, 21, 23, 29–36]
測定における短所	サンプルの屈折率差	染色の必要性・サンプルの分解	電子・散乱長密度差

OM 観察及び LS 測定は、試料に可視光を照射し顕微鏡で観察または散乱光を検出する測定方法である。この測定ではマイクロメートルスケールで相分離の様子と、相分離する過程が観察されている [13, 16, 18, 26, 37–39] が、ポリマーは屈折率が同程度であることが多く、ブレンドした際に屈折率の差が小さいため光学的に区別が付きにくい。SEM 及び TEM は試料に電子線を照射する測定方法である。従来の TEM や SEM ではナノスケールでの相分離の観察が行われている [27, 28] が、基本骨格が炭化水素であるポリマーは電子密度の差が小さく、金属などによる染色が必要となることも多い。また、高エネルギーな電子線の照射によりポリマーが分解してしまうため、長時間の観察や温度を印加しての測定には向いていない。SAXS 及び SANS は試料に X 線 (SAXS) または中性子線 (SANS) を照射し、その散乱光を検出する測定方法である。この測定方法では、逆空間で分子スケールの相溶性や相溶性の温度依存性を定量的に評価されている [15, 21, 23, 29–36] が、ポリマーブレンドを測定する際には散乱長密度 (SAXS では電子密度、SANS では散乱断面積) の差が必要である。

このように様々な測定方法で得意とする測定が異なるが、 nm スケールを観察できる手法では、ほとんどの場合ポリマーを区別するためのコントラストをつけなければならない。また、通常は観察のためのプローブによる試料の分解が起きるので、*in-situ* 観察は難しい。

1.2 ポリマーブレンドの相溶性の温度依存性

χ には温度依存性があり、温度に対して相溶-非相溶の相転移を示す。相転移は2種類に分類されており、温度を下げると相溶から非相溶の相転移を示す上部臨界温度 (UCST) と、温度上昇に伴い相溶から非相溶の相転移を示す下部臨界温度 (LCST) に分けられそれぞれ実験的に観察されている [13-24]。これまでにいくつかの特殊な系では、UCST と LCST の両方を示す系も報告されている [31, 38, 39]。

FH 理論では χ_{AB} は $a(\geq 0)$ を定数として温度の関数 $\chi = \frac{a}{T}$ と書け、 χ が小さい場合には UCST が観測される。また、経験的には、 b, c を定数として $\chi = \frac{a}{T} + b$ や $\chi = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c$ とされることもある。一方で LCST は FH 理論では予想することができず、水素結合のような分子間の相互作用に由来して生じると言われており、実験な報告や LCST を示すポリマーブレンドの理論モデルの提唱がされている。LCST 型の相溶性を示すポリマーで最も詳しく調査されたブレンドのひとつが PS/PVME ブレンド系である [17-19]。

相溶性の温度依存性の評価は 1960 年代頃から盛んに始まり、はじめは主に光学顕微鏡による観察や光散乱による曇り点測定 [13, 16, 18, 38, 39] による評価が行われていた。ポリマーブレンドの相溶性を分子スケールで評価するため 1990 年代以降から現在にかけては主に小角中性子散乱 (SANS) 実験によって調査されている [15, 21, 23, 29-36]。光学顕微鏡観察や光散乱ではマイクロメートルスケールの相分離構造までしか評価できないため相溶性の温度依存性は評価できるが分子レベルでの評価には適していない。また、構造観察でよく用いられる X 線散乱では、分子スケールまで測定できるが炭化水素のポリマーが多く電子密度の差がほとんどないため相分離構造による散乱を得ることができない。一方で SANS 測定では、片方のポリマーを重水素 (d) 化することによって散乱長密度に差をつけることができるため、ナノメートルスケールでポリマーブレンドを評価することができる。SANS 測定では相分離を直接評価するのではなく、相分離が発展する前の分子の濃度ゆらぎによる散乱を評価し、乱雑位相近似 (RPA) [40] や Zimm 解析 [41] をすることによって χ を算出することができる。ただし、重水素化による相溶性への影響があるため [29]、h 体どうしのブレンドの相溶性を厳密に議論できるわけではないことには注意したい。

1.3 相溶性の温度依存性と化学構造に関する系統的な研究

ポリマーブレンド系では、化学構造が少し変わるだけで相溶性が変化する一方で、化学構造を系統的に変化させた際の相溶性について調査されている系がいくつかある。その一つとして Polydiene/Polyolefin ブレンドがある [42-44]。この系では 1,2-PBD-*co*-ポリエチルエチレン (PEE)/1,4-ポリイソプレン (PI) ブレンド及びポリエチレン (PE)-*co*-PEE/PI ブレンドの 2 角系での相溶性とそれに対応する理論との一致を報告している。系統的に変化させている量はランダム共重合体の共重合比である。

共重合体を用いていないポリマーブレンドで、系統的に化学構造と相溶性について調査されている系は PS/Poly(alkylmethacrylate) 類ブレンド [30, 31, 36, 45, 46] と PI/Poly(alkylstyrene) 類ブレンド [9, 12, 26, 32, 34, 47, 48] の 2 つの系が挙げられる。PS/Poly(methyl methacrylate) (PMMA) ブレンドが UCST を示す [46] のに対し、PS/Poly(n-butyl methacrylate) (PnBMA) ブレンド [30]、PS/Poly(n-pentyl methacrylate) (PnPMA) ブレンド [31] は UCST と LCST の両方を併せ持つ特殊な相挙動を示

すことがわかっている。これらの系では、PSのフェニル基と Poly(n-alkyl methacrylate) のエステル基の相互作用が LCST に寄与していると考えられている [49, 50]。しかし、相溶性の温度依存性の起源はわかかったものの、相溶性と化学構造の関係については整理されていない。Poly(isoprene) (PI)/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドに関する研究では、一連の PI/Poly(4-n-alkyl styrene) ブレンドが UCST 型の相溶性を示し [26]、PI/Poly(4-tert-butyl styrene) (PtBS) ブレンドが LCST を示す [32] ことが報告されている。しかし、この系では PS/Poly(n-alkyl methacrylate) ブレンド系とは違い分子間の相互作用が明らかになっていない。また、PI/Poly(4-trimethylsilylstyrene) のようなポリスチレンのパラ位に嵩高い置換基を有するブレンドが LCST を示す [34] ことからポリスチレンの置換基においてパラ位の嵩高さが相溶性に寄与しているのではないかと考えられている。

1.4 STEM-EELS 測定による相溶性評価

ポリマーブレンドの相溶性評価には表 1.1 に示したように、主に行われている測定の全てに共通して散乱のコントラストが必要である。そのため、全てのポリマーブレンドの相溶性評価が定量的に可能な実験は存在しておらず、この問題を克服する新しい相溶性の評価手法が必要とされている。新しい相溶性評価方法の一つとして、本研究では TEM 測定に着目した。最近、Umemoto らは超高電圧電子顕微鏡によって超高電圧の電子線でサンプルを観察することで、ポリマーブレンドを染色なしで観察する手法を開発した [51]。この手法では、サンプルの損傷が少ないため、温度を印加しての測定や長時間測定が可能である。さらに、電子エネルギー損失分光法 (EELS) も同時に行いスペクトルを、ドメインの成分の特定も可能にしている。このような手法が活用できると局所的な界面構造と局所的な濃度分布が得られる。そこから χ パラメーターの算出や相転移ダイナミクスの直接観察・解析が期待できる。

1.5 ポリマーブレンドの相転移ダイナミクスの直接観察

ポリマーブレンドは温度変化によって相溶-非相溶の相転移を起こす。Nakai らは光学顕微鏡により 2 元ポリマーブレンドが μm スケールで相分離する過程を観察した [37]。はじめに小さいドメインができ、そのドメインが成長していく過程が観察されているがその観察は光学顕微鏡での μm スケールでの観察にとどまっている。ポリマーブレンドの相分離過程を nm スケールで観察するには、TEM や SEM が有力である。しかし、表 1.1 に示したように、TEM 中ではサンプルの分解があり、さらに、電子線に対するコントラストをつけるための染色も必要となるため、これまでに TEM や SEM ではポリマーブレンドの相分離過程は観察されていない。この課題に対しても温度印加して長時間観察が可能な Umemoto らの方法が有用である。

1.6 本研究の目的

本修士論文では、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドをマルチスケールに観察・評価することを目的としている。本研究では OM 観察、SANS 測定、超高圧 TEM 観察を行いポリマーブレンドの相溶性を評価した。

OM 観察と SANS 測定によってこれまでに相溶性の報告がない PI/Poly(4-iso-plopylstyrene)(PiPS) ブレンド及び PI/Poly(4-iso-butylstyrene)(PiBS) ブレンドの相溶性と相溶性の温度依存性を評価し、相溶性の温度依存性と化学構造を関連づけその関係性について考察した。また、STEM-EELS 測定を通し

て PI/PS ブレンド及び PI/Poly(4-n-ethylstyrene)(PnES) ブレンドの非相溶から相溶する相転移挙動の TEM 内での観察を行い、サブミクロンの実空間かつ *in-situ* での無染色のポリマーブレンドの相転移過程を TEM 内で直接観察した。

第 2 章

試料のキャラクタリゼーション

2.1 試料の概要

本研究で使用した PS、PnES、PiPS、PiBS、PI 及び d-PI について説明する。d-は重水素化物を指す。

PnES と PiPS、PiBS はアニオン重合によって名大院工の高野敦志准教授に合成していただいた。重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n は MALS-SEC によって測定された。PS は Standard 試料を Shodex 社から、PI 及び d-PI は PolymerSource 社から購入し、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 及び多角度光散乱法 (MALS) 測定を行った。用いたサンプルの化学構造を図 2.1 に示す。

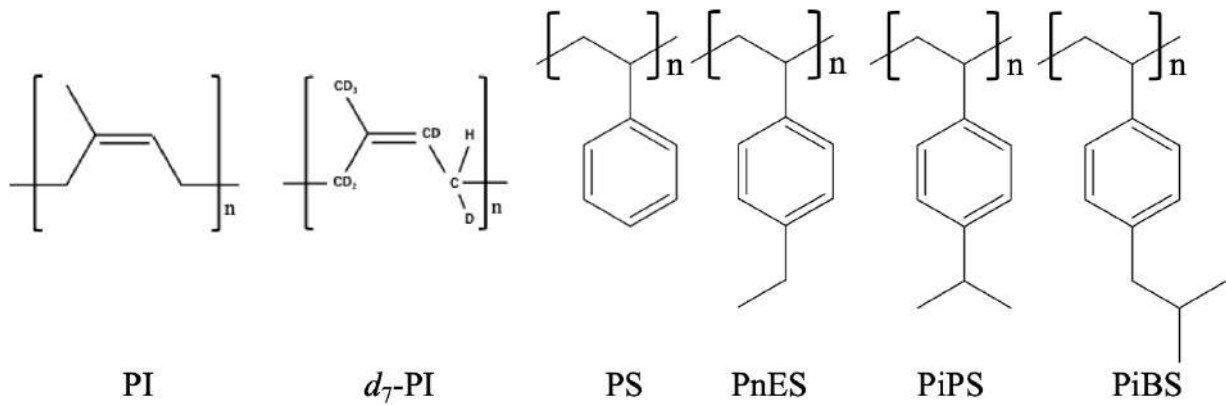


図 2.1 試料の化学構造

2.2 PI のキャラクタリゼーション

PI は PI10K(TEM 観察に使用) と PI30K(OM 観察、SANS 測定に使用)、及び重水素化 PI である dPI の 3 種類を使用し、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を PI10K と PI30K に、多角度光散乱法 (MALS) 測定を PI10K、PI30K、dPI に対して行った。各試料を 0.2wt% で Tetrahydrofuran(THF) に溶解させ、測定用サンプルとした。

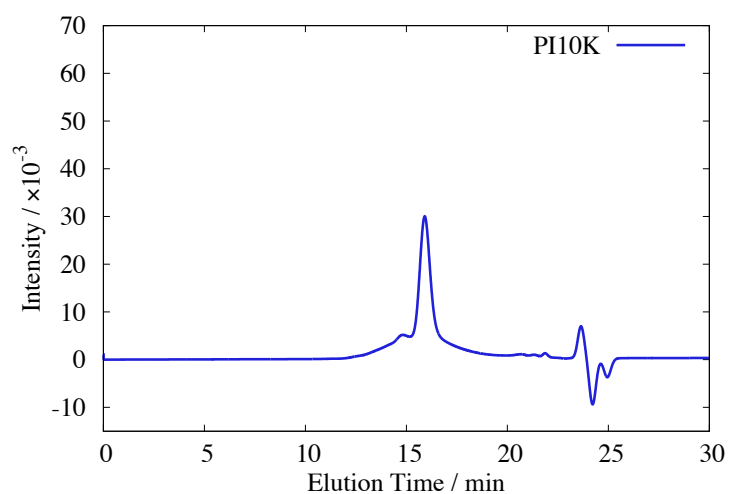
2.2.1 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)

2.2.2 測定方法

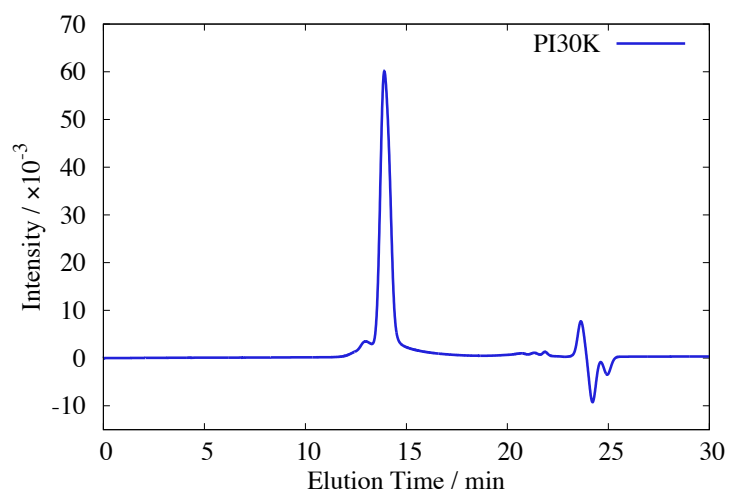
測定は HPLC system (Shimadzu) にカラム KF804T803 (Shodex) を用いて測定し、標準試料として 6.32 ~ 270 kg/mol の PS を使用し、1 次関数で較正を行った。

2.2.3 測定結果

図 2.2 に SEC 測定の結果を示す。



(a)



(b)

図 2.2 (a)PI10K 及び (b)PI30K の SEC プロファイル (示差屈折率検出器)

この結果より、PI10K の分子量分布 M_w/M_n は 1.46、PI30K の M_w/M_n は 1.12 と分かった。

2.3 多角度光散乱法 (MALS) 測定

測定は示差屈折率検出器 (RI)Optilab(Wyatt) を装備した、DAWW HELEOS-II(Wyatt) にカラム G4000H_{HR}(Tosoh) を用い、波長 633nm でカラムを 40°C、MALS 及び RI を 35°C に設定し測定した。PI の屈折率増分の値を 0.129 として測定を行った [52]。

この結果より、PI10K の重量平均分子量 M_w は 1.63×10^4 、PI30K の M_w は 3.50×10^4 、dPI の M_w は 1.64×10^4 と分かった。

2.4 本研究で使用した試料まとめ

本研究で使用したサンプルについて表 2.1 にまとめる。dPI の M_w/M_n と PS の M_w 、 M_w/M_n についてはカタログ値を示した。

表 2.1 本研究で使用したポリマーの M_w と M_w/M_n

	重量平均分子量 M_w	分子量分布 M_w/M_n
PI10K	1.63×10^4	1.46
PI30K	3.50×10^4	1.12
dPI	1.64×10^4	1.03
PS	6.32×10^3	1.03
PnES	5.11×10^3	1.03
PiPS	1.78×10^5	1.02
PiBS	1.33×10^5	1.01

また、PI は構造異性体を持ち、cis 1,4-PI、trans 1,4-PI、1,2-PI、3,4-PI が存在する。本研究では 1,4-PI がリッチな系を用いた。カタログ値では PI10K は cis 1,4-PI が 80%、trans 1,4-PI が 15%、3,4-PI が 5% 含まれており、PI30K は cis 1,4-PI が 88%、trans 1,4-PI が 12% 含まれている。

第3章

光学顕微鏡 (OM) 観察による相挙動の評価

3.1 OM 観察用試料調製

光学顕微鏡観察用試料では、PiPS または PiBS と PI30K をそれぞれ種々 PI の体積分率 (ϕ_{PI}) でトルエンに 5wt% 以上になるように溶解させた。溶液をパスツールピペットでカバーガラスに一滴垂らした。それぞれ溶媒が揮発するまで常温常圧環境で放置した後、60°C 以上の環境で 6 時間以上真空乾燥し試料を調製した。調製したサンプルを図 3.1 に示す。

3.2 観察方法

光学顕微鏡観察では、図 3.2 に示した冷却加熱せん断ステージ LNP96-CSS(LINKAM) を装備した光学顕微鏡 BX53(OLYMPUS) で測定した。種々の体積分率で 1 時間毎に温度を上昇させる階段状の温度プロファイルで測定を実施した。はじめは 60°C から 10°C 毎に温度を上昇させて相溶-非相溶の相転移を観察した後、相転移が観察できた温度より 10°C 低い温度から 5°C 毎に温度を上昇させて相転移を観察した。

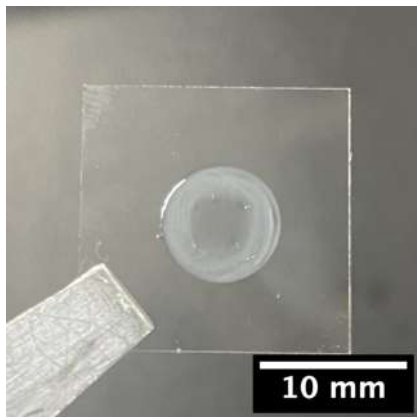


図 3.1 OM 観察用サンプル



図 3.2 OM 観察用温度調節装置付き顕微鏡

3.3 OM 観察結果

OM 観察の結果の一部として $\phi_{PI} = 0.4$ における PI/PiPS ブレンドの観察結果を図 3.3 に、PI/PiBS ブレンドの観察結果を図 3.4 に示す。

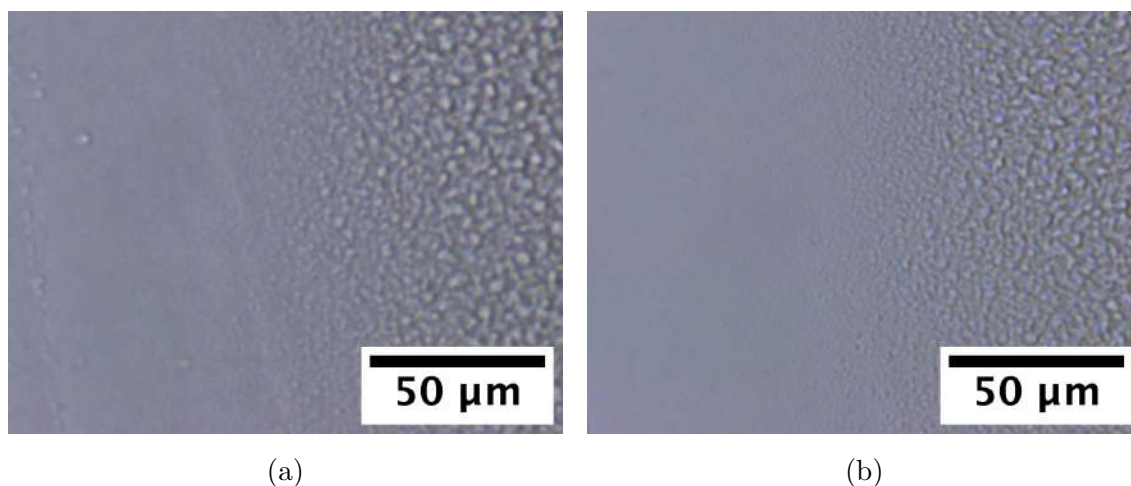


図 3.3 PI/PiPS ブレンド ($\phi_{PI} = 0.3$) の光学顕微鏡観察結果 ((a): 室温、(b):120°C)

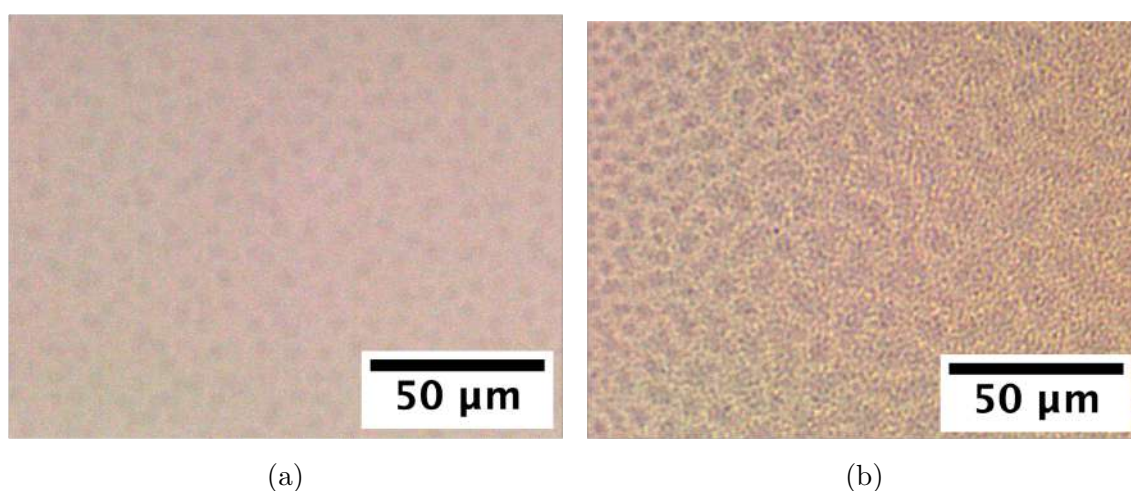


図 3.4 PI/PiBS ブレンド ($\phi_{PI} = 0.3$) の光学顕微鏡観察結果 ((a):90°C、(b):110°C)

図 3.3 では、温度上昇による相転移挙動は観察できなかった。これは PI と PiPS の屈折率にほとんど差がないためであると考えられる。また、画像右側に見られる相構造のような模様はポリマーブレンドの表面構造であると考えられる。一方、図 3.4(a) で、図 3.4(b) では見られなかったマイクロメートルスケールの相分離構造を観察することができた。そのため、PI/PiBS ブレンドは本実験の観測範囲内で温度上昇によって相分離する LCST の相挙動を示すことが分かった。また、LCST の挙動は各体積分率で同様に観察できた。

また、図 3.5 に各体積分率で相分離が観察された温度を示す。

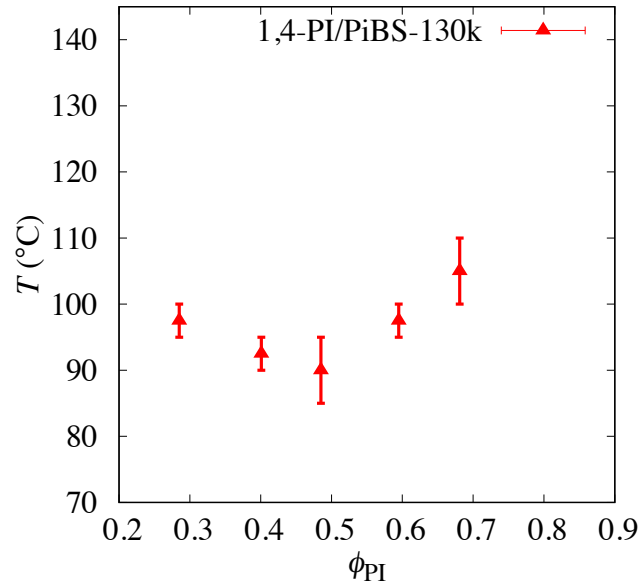


図 3.5 PI/PiBS ブレンドにおいて各体積分率で相分離が観察された温度

この結果より、この PI/PiBS ブレンドの臨界組成はおよそ $\phi_{PI} = 0.5$ であることが分かった。

3.4 OM 観察結果の考察

FH 理論によると、臨界組成の濃度は $\phi_{c,A} = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$ であり [53]、PI/PiBS ブレンド系では、 $\phi_{c,PI} = \frac{\sqrt{PiBS}}{\sqrt{N_{PI}} + \sqrt{N_{PiBS}}} = \frac{831.3}{\sqrt{492.6} + \sqrt{831.3}} \approx 0.435$ となる。しかし、図 3.5 において、臨界点はおよそ 0.5 であり、0.435 とは異なる値を示した。PiBS の重合度が大きくなる方向にずれており、これは FH 理論での平均化された分子間の相互作用と現実の相互作用の違いによるものであると考えられる。

第 4 章

小角中性子散乱 (SANS) 測定による相溶性の評価

4.1 SANS 測定用試料調製

SANS 用試料では、PiPS、PiBS と d-PI をそれぞれ種々 d-PI の体積分率 (ϕ_{d-PI}) でベンゼンに 5wt% 以上になるように溶解させた。調整した溶液を室温大気雰囲気下で 24 時間以上放置し、溶媒を揮発させた後、真空下 70°C で 24 時間以上乾燥させた。アルゴン雰囲気下で厚さ 1mm の固体用 SANS セルに充填した。セルの直径はテフロンスペーサーを導入することで直径 1.2mm とした。セルを 70°C で 24 時間以上放置し、50°C で 5 時間以上放置、最終的には自然放熱により室温まで温度を下げた。調製したサンプルを図 4.1 に示す。

4.2 測定方法

SANS 測定では、研究用原子炉 JRR-3 に設置されている、東京大学物性研究所所有の小角中性子散乱装置 SANS-U [54, 55](図 4.2) にサンプルチェンジャーを装備し測定した。ビーム径 10mm、波長 7Å ($\Delta\lambda/\lambda = 0.1$) の中性子線を用いた。カメラ長は 1 m と 8 m で測定し、散乱ベクトル q (散乱角を θ として $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$) が $0.0026 \leq q/\text{Å}^{-1} \leq 0.340$ の範囲で散乱強度を測定した。低温から 10°C 毎に 20~80°C の範囲で測定した。各サンプルで 1 時間以上の熱平衡時間を確保した。SANS データは、空セルの散乱を考慮し補正した。

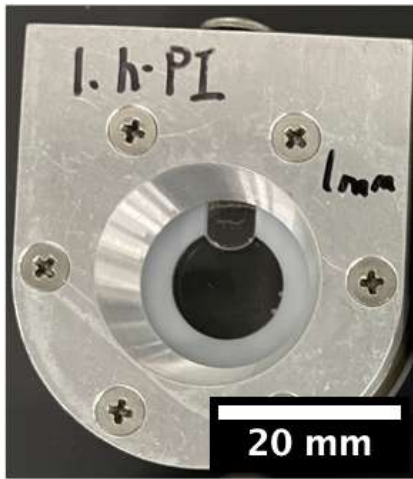


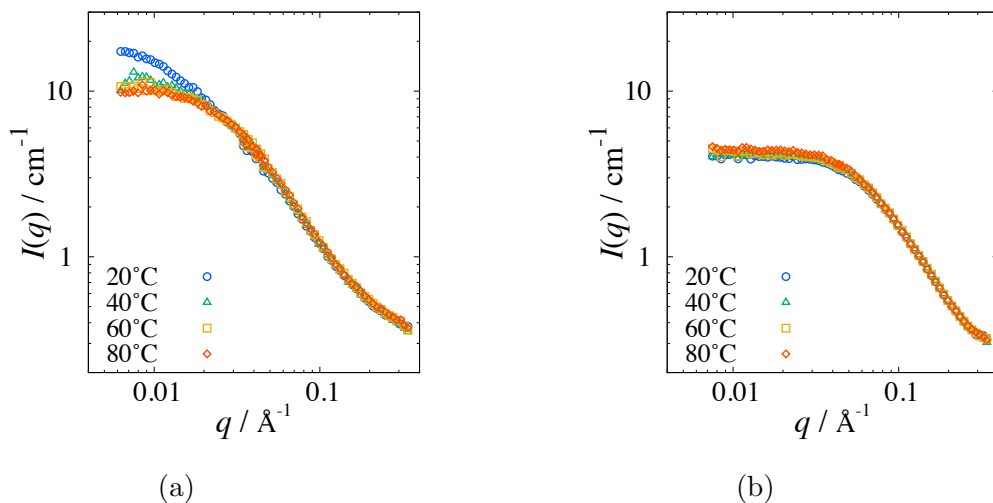
図 4.1 SANS 測定用サンプル

図 4.2 SANS 装置 SANS-U の外観図 (参照：<https://kmayumi.issp.u-tokyo.ac.jp/equipment/tokai/>)

4.3 SANS 測定結果

4.3.1 温度に対する散乱強度プロファイル

図 4.3 に、体積補正 (詳細は C.1) 及びインコヒーレント散乱 (詳細は 4.4.1) を引いた後の d-PI/PiPS ブレンドと d-PI/PiBS ブレンドの各温度における散乱プロファイル (散乱強度 $I(q)$ vs 散乱ベクトル q) を示す。散乱強度の変化が小さいため、 20°C ごとに結果を示す。

図 4.3 d-PI/PiPS ブレンド (a) 及び d-PI/PiBS ブレンド (b) の散乱プロファイル ($\phi_{d-PI} = 0.4$)

d-PI/PiPS ブレンドでは、散乱ベクトル $q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.03$ の低 q 域で温度上昇に伴い散乱強度 $I(q)$ が減少し、 $0.04 \leq q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.1$ の域では温度依存性は示さなかった。d-PI/PiBS ブレンドでは、散乱ベクトル $q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.04$ の低 q 域で温度上昇に伴い散乱強度 $I(q)$ がわずかに増加し、 $0.05 \leq q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.2$ の域では d-PI/PiPS ブレンド同様に温度依存性は示さなかった。また、両ブレンドにおいて測定したすべて

の ϕ_{d-PI} の試料でも同様の傾向を確認した。d-PI/PiPS ブレンドおよび d-PI/PiBS ブレンドは検討した温度範囲では常に相溶状態であった。

4.4 SANS 測定結果の解析及び考察

SANS の解析は主に [23, 56] を参考に行った。

4.4.1 インコヒーレント散乱の評価

SANS 測定において散乱強度は、散乱光の位相が保存され散乱光同士が干渉するコヒーレント (干渉性) 散乱と散乱光の位相が平均化され散乱光同士が干渉しないインコヒーレント (非干渉性) 散乱に分けることができる。インコヒーレント散乱 $I_{incoh}(q)$ は散乱ベクトル q に依存せずノイズとして扱うため、実験により得られた散乱から $I_{incoh}(q)$ を引いて実験データとする。インコヒーレント散乱は理論 [57] と実験のどちらでも見積もることができる。今回のブレンドでは、ブレンドの h 体成分であるポリアルキルスチレン類のインコヒーレント散乱を評価した。

柴山らの方法によるインコヒーレント散乱の算出

柴山らによってインコヒーレント散乱が式 4.1 で算出できることが明らかになっている [57]。

$$I_{incoh} = \frac{e^{Kt} - 1}{4\pi t} \quad (4.1)$$

$$K = \frac{d \times N_A}{m} \times \sigma_s \times \varphi_H$$

ここで I_{incoh} はインコヒーレント散乱の強度、 t はサンプルの厚み (本測定では 1mm)、 d はモノマー密度、 N_A はアボガドロ定数、 m は分子量、 σ_s はモノマーあたりの散乱断面積、 φ_H はサンプルの体積分率である。

SANS 実験によるインコヒーレント散乱の測定

一方、実験により直接求める手法は本来はポリアルキルスチレン類単体の散乱を測定すれば良いが、サンプルが希少であることを考慮し、本実験では h-PI 単体のサンプルと h-PI/Poly(alkylstyrene) ブレンド $\phi_{h-PI} = 0.5$ の 2 サンプルを測定した。インコヒーレントであり散乱強度に q 依存性がないため測定した q 域で平均をとり、2つのサンプルの $I_{incoh}(q)$ を求めた。この値を直線フィットすることで $\phi_{h-PI} = 0$ すなわちポリアルキルスチレン類の $I_{incoh}(q)$ を求める。

図 4.4 に PI/PiPS ブレンドを測定した際の h-PI の $I_{incoh}(q)$ と h-PI/PiPS ($\phi_{h-PI} = 0.5$) ブレンドの $I_{incoh}(q)$ を、図 4.5 に PI/PiBS ブレンドを測定した際の h-PI の $I_{incoh}(q)$ と h-PI/PiPS ($\phi_{h-PI} = 0.5$) ブレンドの $I_{incoh}(q)$ を示す。

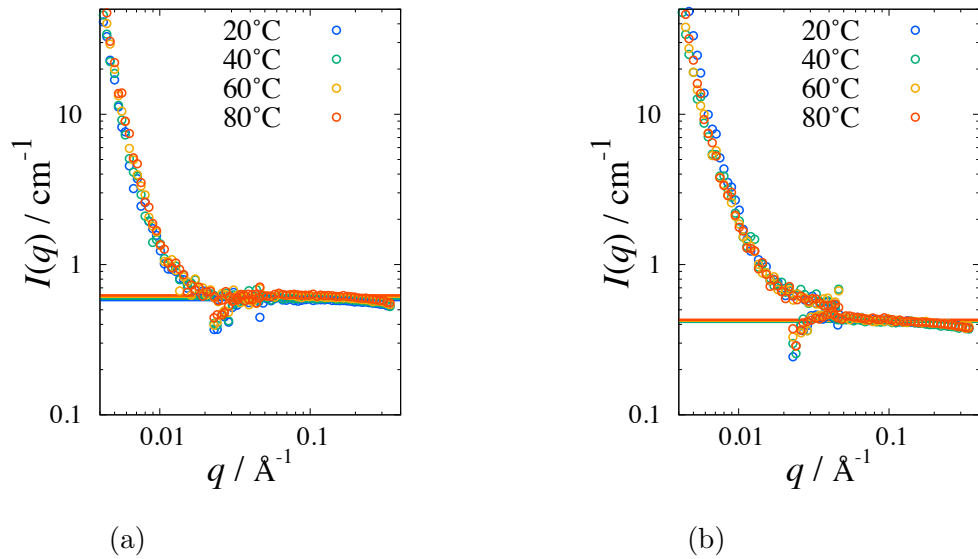


図 4.4 h-PI(a) 及び h-PI/PiPS ブレンド ($\phi_{h-PI} = 0.5$)(b) のインコヒーレント散乱

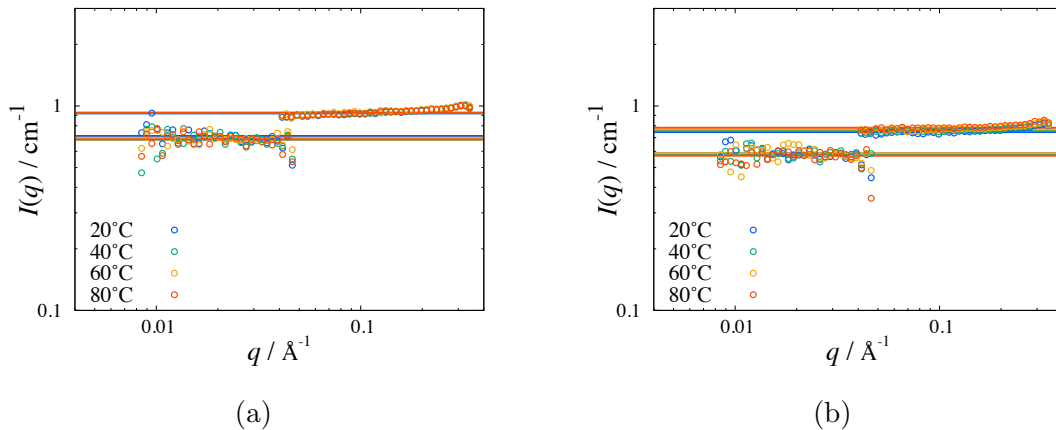


図 4.5 h-PI(a) 及び h-PI/PiBS ブレンド ($\phi_{h-PI} = 0.5$)(b) のインコヒーレント散乱

図 4.4 では I_{incoh} は本来 q に依存しないはずが q に依存するという結果になった。低角側では全ての測定において同様の結果となったため装置のノイズに由来するものと考えられる。しかし、広角側では q 依存性は示さず一定の値を示した。図 4.5 では $I_{incoh}(q)$ は q に依存しなかったがカメラ長 1m と 8m で違う値を示した。実験結果からのインコヒーレント散乱として、PiPS では生データをそのまま用いたインコヒーレント散乱と、カメラ長 1m のデータの強度から一定値としてインコヒーレント散乱を算出し、PiBS ではカメラ長 1m と 8m のデータの強度から一定値としてそれぞれインコヒーレント散乱を算出した。

インコヒーレント散乱の比較

図 4.6 に PiPS 及び PiBS の式 4.1 で求めたインコヒーレント散乱と実験データから求めたインコヒーレント散乱を示す。

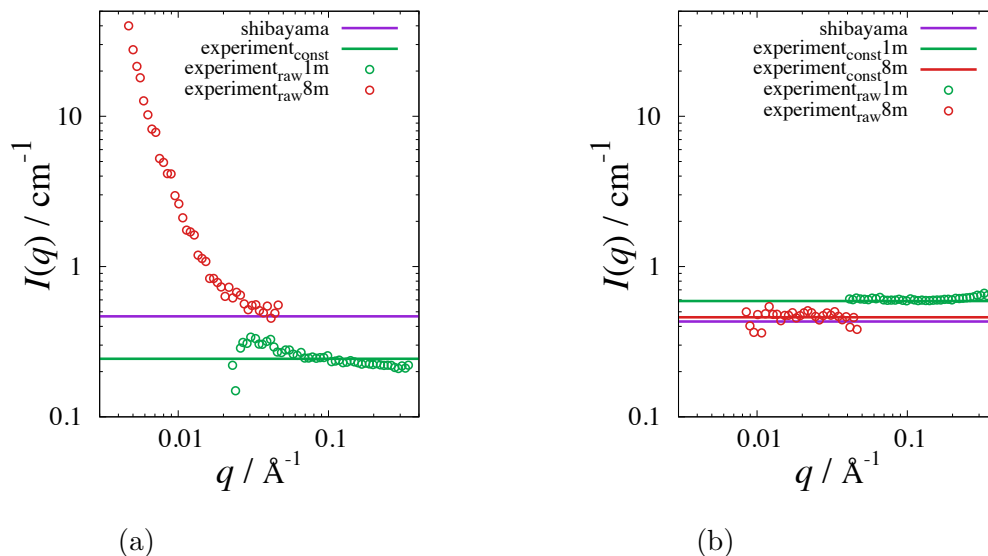


図 4.6 PiPS(a) 及び PiBS(b) のインコヒーレント散乱

図 4.6(a) で PiPS では実験データから直接算出した $I_{incoh}(q)$ は、PiBS の $I_{incoh}(q)$ と同様に 1m と 8m で値が不連続に変わった。柴山らの方法 [57] によって求めた $I_{incoh}(q)$ はカメラ長 8m での $I_{incoh}(q)$ の広角部分と近い強度を示した。この結果より、PiPS の $I_{incoh}(q)$ として、実験データから直接算出した $I_{incoh}(q)$ を採用した。

図 4.6(b) で柴山らの方法 [57] によって算出された $I_{incoh}(q)$ はカメラ長 8m のデータから算出した $I_{incoh}(q)$ に近い値となった。そのため、PiBS の $I_{incoh}(q)$ として、8m から算出した $I_{incoh}(q)$ を採用した。それぞれのブレンドにおいて $I_{incoh}(q) \times (1 - \phi_{d-PI})$ をブレンドの散乱強度から引いた後、基準にカメラ長 1m の結果がカメラ長 8m の実験結果と滑らかに繋がるようにカメラ長 1m の結果を定数倍した。

4.4.2 乱雑位相近似 (RPA) による解析

相溶状態の SANS の $I(q)$ vs q プロットは一般に乱雑位相近似 (RPA) によって以下のような式 4.2、4.3 で与えられる [40]。

$$I(q, T) = \left(\frac{b_1}{v_1} - \frac{b_2}{v_2} \right)^2 \left(\frac{1}{\varphi_1 N_1 v_1 P_1(q)} + \frac{1}{\varphi_2 N_2 v_2 P_2(q)} - \frac{2\chi}{\sqrt{v_1 v_2}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

$$P_i(q) = \frac{1}{(q^2 \cdot l_i^2 \cdot N_i)^2} \left(q^2 \cdot l_i^2 \cdot N_i + e^{-(q^2 \cdot l_i^2 \cdot N_i)} - 1 \right) \quad (4.3)$$

ここで b_i 、 v_i 、 φ_i 、 N_i 、 l_i はそれぞれ高分子 i の散乱能、1 モノマーあたりの体積、体積分率、セグメント長 (回転半径 R_g を用いて $R_{g,i} = l_i \sqrt{N_i}$)、 χ は Flory-Huggins 相互作用パラメーターである。

図 4.7 にポリアルキルスチレン類の l_i と χ パラメーターを変数とし、図 4.3 の SANS プロファイルに近似した RPA 曲線を示した。

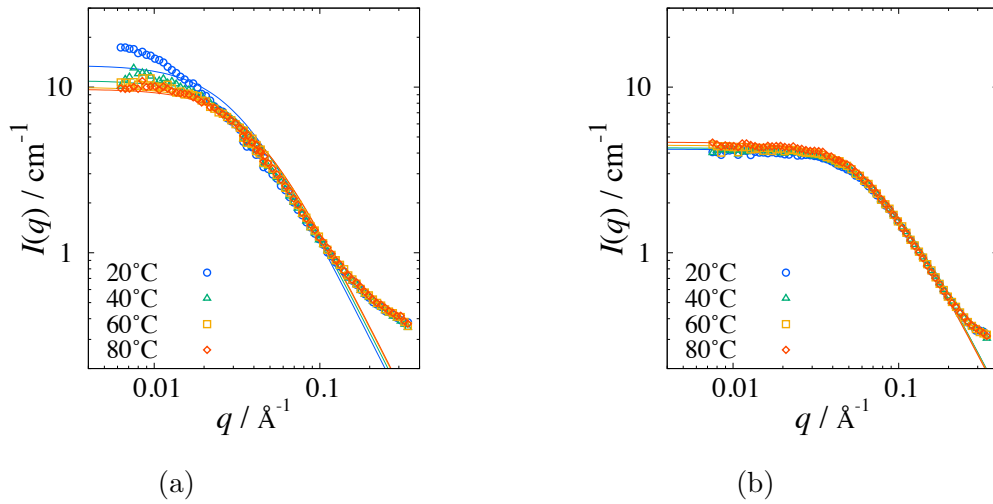


図 4.7 d-PI/PiPS ブレンド (a) 及び d-PI/PiBS ブレンド (b) の散乱プロファイルと RPA によりフィッティングした散乱関数 ($\phi_{d-PI} = 0.4$)

図 4.7(a) の 20°C のプロファイルにおいて、 $q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.03$ の低 q 域でフィッティングが実験データから大きく外れているのはサンプルが RPA で記述できない大きい構造を持っていたためであると考えられる。それ以外の実験データは RPA の 2 変数フィッティングでよく記述できた。

このフィッティングで求めた l_i と χ を図 4.8、4.9 に示す。

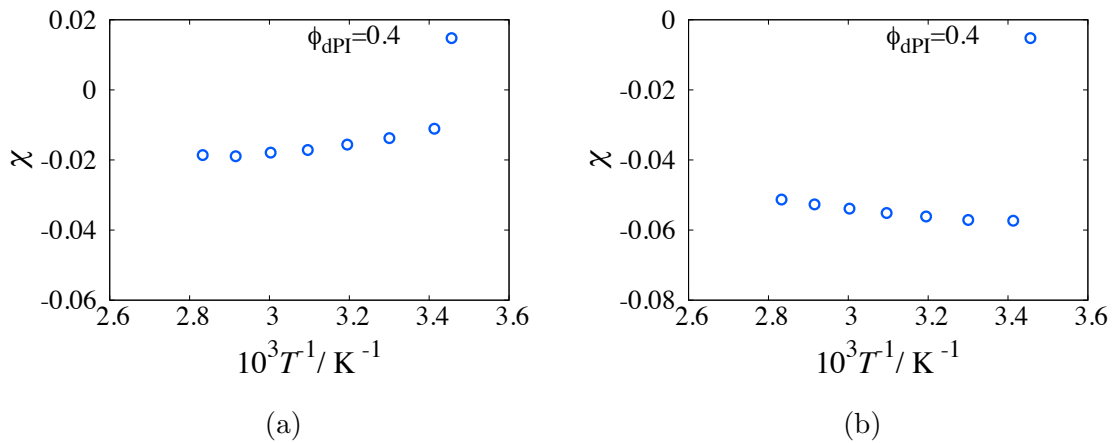


図 4.8 d-PI/PiPS ブレンド (a) 及び d-PI/PiBS ブレンド (b) の χ の温度依存性

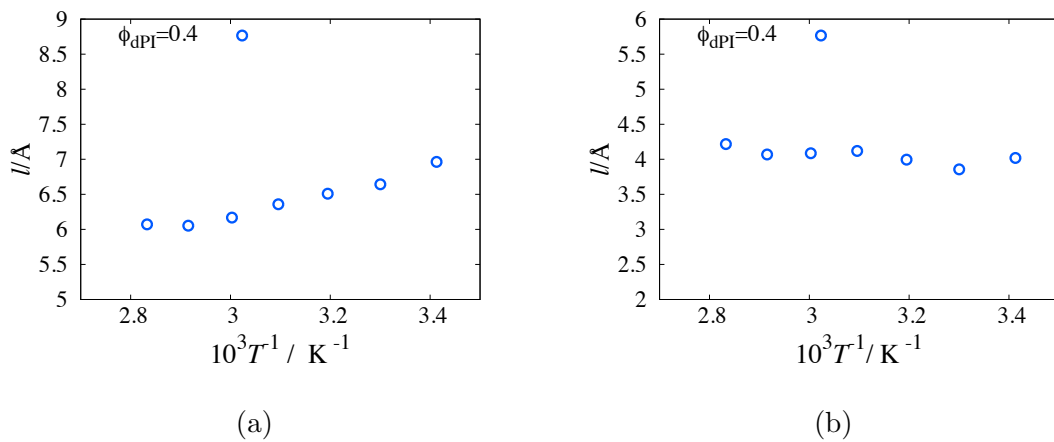


図 4.9 PiPS(a) 及び PiBS(b) のセグメント長 l_i

χ はそれぞれのポリマーの今回検討した全ての温度で負となり、d-PI/PiPS ブレンド及び d-PI/PiBS ブレンドはそれぞれよく混ざっていることが分かった。d-PI/PiPS ブレンドでは温度が上昇すると $\chi_{d-PI/PiPS}$ は減少したため d-PI/PiPS ブレンドは UCST であることが分かった。また、PI/PtBS ブレンド、d-PI/PiBS ブレンドは温度が増加するにつれ χ が増加した。この結果より d-PI/PiBS ブレンドは LCST である。 l_i については、PiPS、PiBS 共に $l_{PS} = 2.75 \text{ \AA}$ [58] や $l_{PtBS} = 3.10 \text{ \AA}$ [58, 59] より大きい値となった。しかし、 l_{PS} や l_{PtBS} は希薄溶液でのレオロジー測定により算出された値であり、このように求めた l_i は散乱により求めた l_i は一般には一致しないこと [32] が報告されており本サンプルも同様であると考えられる。しかし、その差を考慮しても l_{PiPS} は大きく見積もられている。本測定では、d-PI/h-PiPS ブレンドで低 q 側に界面による散乱が含まれている可能性があるということも l_{PiPS} が大きく見積もられた原因のひとつであると考えられる。

4.4.3 Zimm プロットによる解析

Zimm プロットでは ξ を相関長として以下の式が成り立つ [41]。

$$\frac{1}{I(q)} \approx \frac{\xi^2}{I(0)} q^2 + \frac{1}{I(0)} \tag{4.4}$$

ただし、 $q^2 \cdot \xi^2 \ll 1$ の範囲で成立する。図 4.10 に、d-PI/PiPS ブレンドと d-PI/PiBS ブレンドの各温度における散乱プロファイル $1/I(q)$ vs q^2 のプロットを示す。

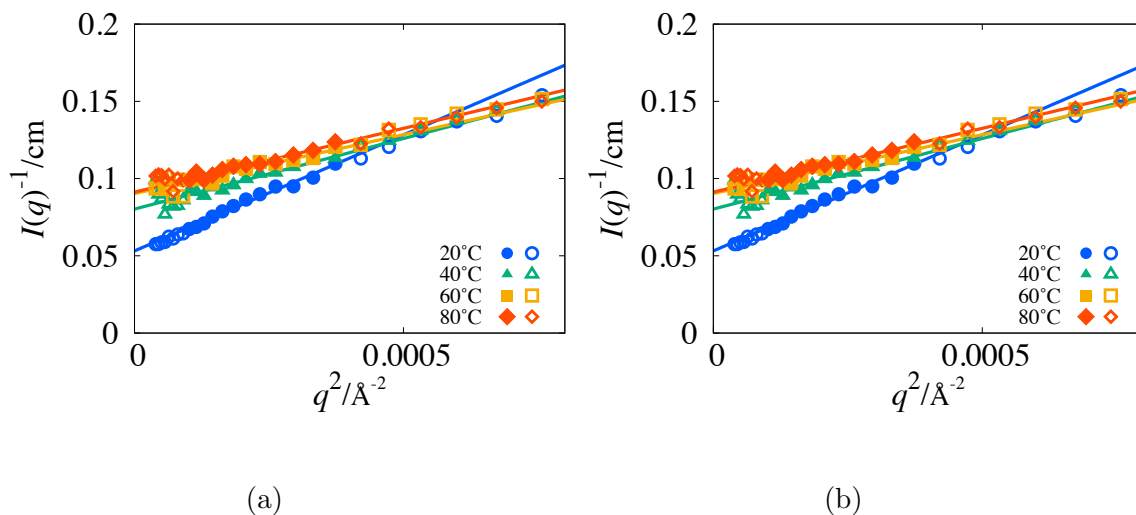


図 4.10 d-PI/PiPS ブレンド (a) 及び d-PI/PiBS ブレンド (b) の Zimm プロット ($\phi_{d-PI} = 0.4$)

d-PI/PiPS ブレンドでは $0.01 \leq q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.01$ の範囲で、d-PI/PiBS ブレンドでは $0.016 \leq q/\text{\AA}^{-1} \leq 0.03$ の範囲で直線近似を行い、 $I(0)$ を算出した。

また、式 4.2 に $q = 0$ を代入すると、

$$I(0) = \left(\frac{b_1}{v_1} - \frac{b_2}{v_2} \right)^2 \left(\frac{1}{\varphi_1 N_1 v_1} + \frac{1}{\varphi_2 N_2 v_2} - \frac{2\chi}{\sqrt{v_1 v_2}} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

式 4.5 に Zimm プロットによって求めた $I(0)$ を代入し χ を算出した結果を図 4.11 に示す。

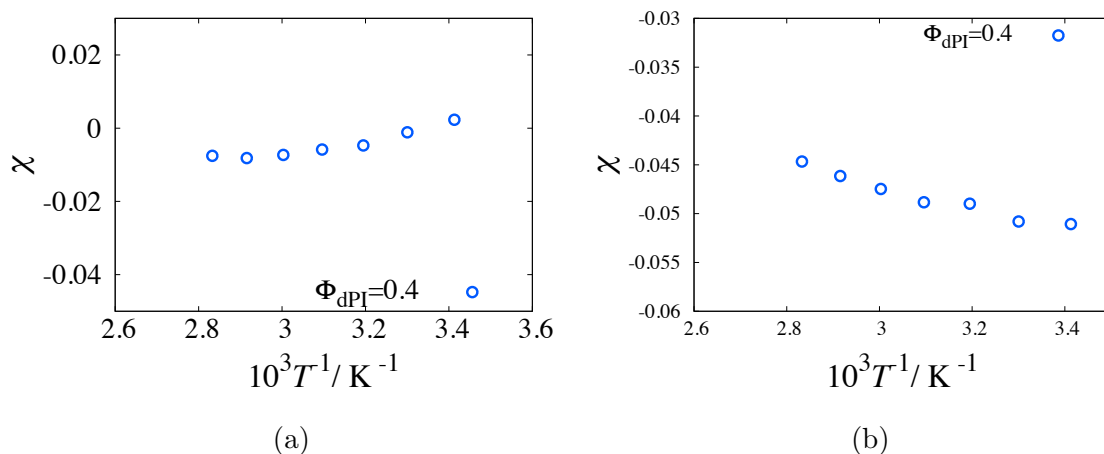


図 4.11 Zimm プロットにより算出した各温度に対する χ ((a):d-PI/PiPS ブレンド、(b)d-PI/PiBS ブレンド)

Zimm プロットで算出した χ は定性的に 4.4.2 で求めた χ と同様の温度依存性を示した。 χ の解析方法による違いについては 4.4.4 で詳しく触れる。

4.4.4 各ブレンドにおける χ の温度依存性

図 4.12 に 4.4.2 及び 4.4.3 で求めた χ と、PI/PtBS ブレンドの χ [32]、PI/Poly(4-n-ethylstyrene)(PnES) ブレンドの χ [26] の温度依存性を示す。

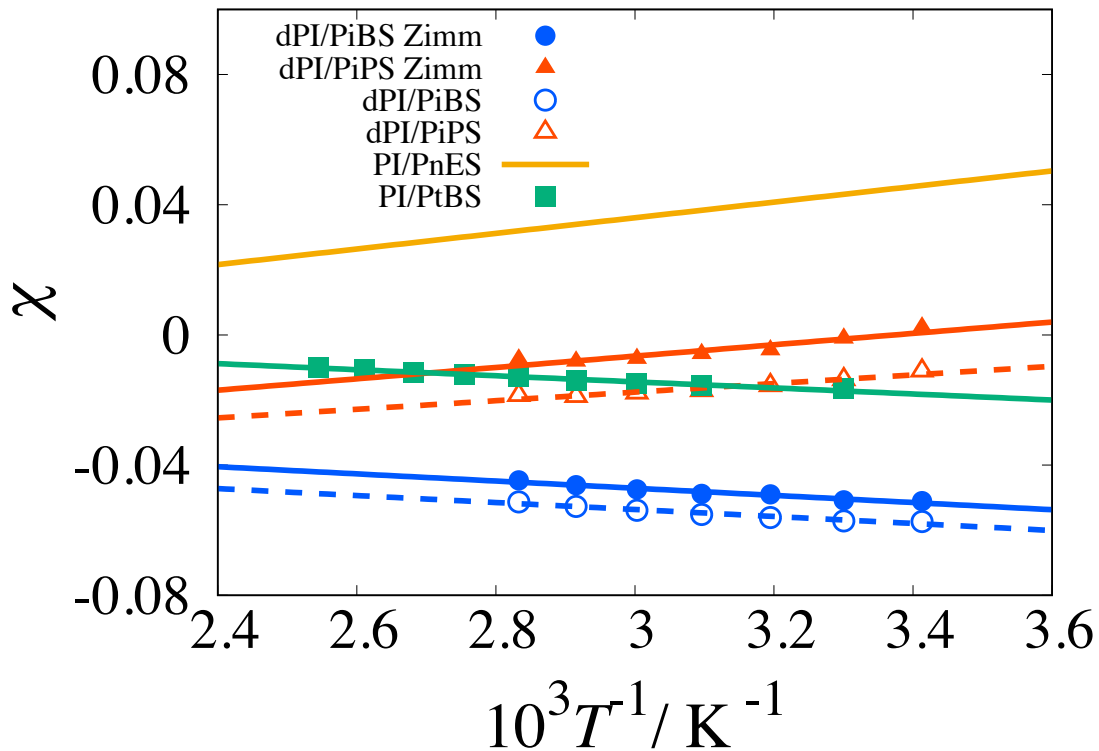


図 4.12 PI/Poly(4-alkylstyrene) ブレンドの χ の温度依存性

図 4.12 に示された実線及び点線は実験により得られた χ が、FH 理論の χ の温度依存性 ($\chi = \frac{a}{T} + b$) であると仮定しフィッティングした直線である。LCST を示したブレンドについては a が負の値をとれることを許しフィッティングした。

図 4.12 より、UCST を示す d-PI/PiPS ブレンドと PI/PnES ブレンドや、LCST を示す d-PI/PiBS ブレンドと PI/PtBS ブレンドは、温度の逆数に対する傾きがほぼ一致し、切片の値が違うということが分かった。

χ の解析方法依存性

図 4.12 より、解析方法によって χ の値は変わるもののほとんどの温度域で負であることとその温度依存性は変化していないということが分かった。また、d-PI/PiPS ブレンドの χ では RPA フィッティングと Zimm プロットでおよそ 0.01 の差が生じた。これはサンプルの充填時にできたアルゴンの気泡により低 q 側に界面由来の散乱が生じたため、Zimm プロットの解析で χ を大きく見積もっているためであると考えられる。一方で、d-PI/PiBS ブレンドではサンプルの充填時に気泡が含まれなかったため RPA フィッティングと Zimm プロットの χ では d-PI/PiPS ブレンドより小さいおよそ 0.003 の差が生じたと考えられる。

4.4.5 $\chi = 0$ の散乱強度との比較

式 4.2、4.3 に 4.4.2 で求めた l_i を用い、 $\chi = 0$ とした散乱プロファイルを図 4.13 に示す。

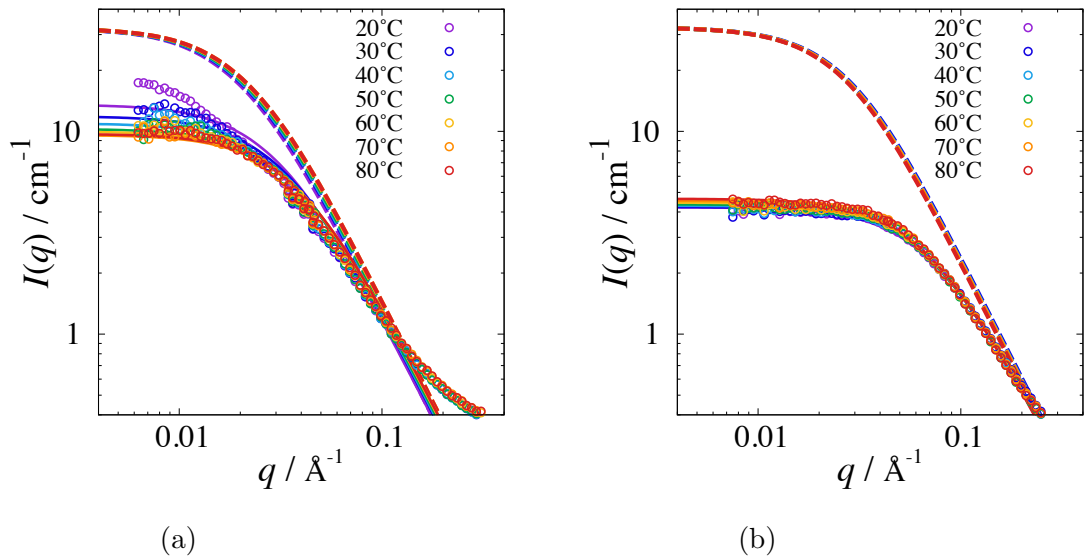


図 4.13 PiPS(a) 及び PiBS(b) の $\chi = 0$ との比較 (点：実験データ、実線：RPA フィッティング、点線： $\chi = 0$)

この結果より、広角側の散乱強度は RPA の特徴である q^{-2} の依存性までは見られず、はっきりした冪指数はみられないことが分かった。

また、それぞれのブレンドにおいて χ によって決まる低角側の測定誤差が 10% 未満であるのに対して、 $\chi = 0$ とした際に予想される散乱関数の強度は実験データの 1.5~5 倍であり誤差より大きい。そのため、 χ は 0 とは有意に差のある負の値をとると分かった。

ポリスチレン側鎖のアルキル基の構造と相溶性の温度依存性及び χ

ここでは側鎖の長さや分岐の数に着目して考察する。

本研究までに得られた PI/Poly(4-alkylstyrene) ブレンドの相溶性の温度依存性について、図 4.14 に Poly(4-alkylstyrene) 類の側鎖の炭素数及び分岐数で整理して示した [26, 32]。

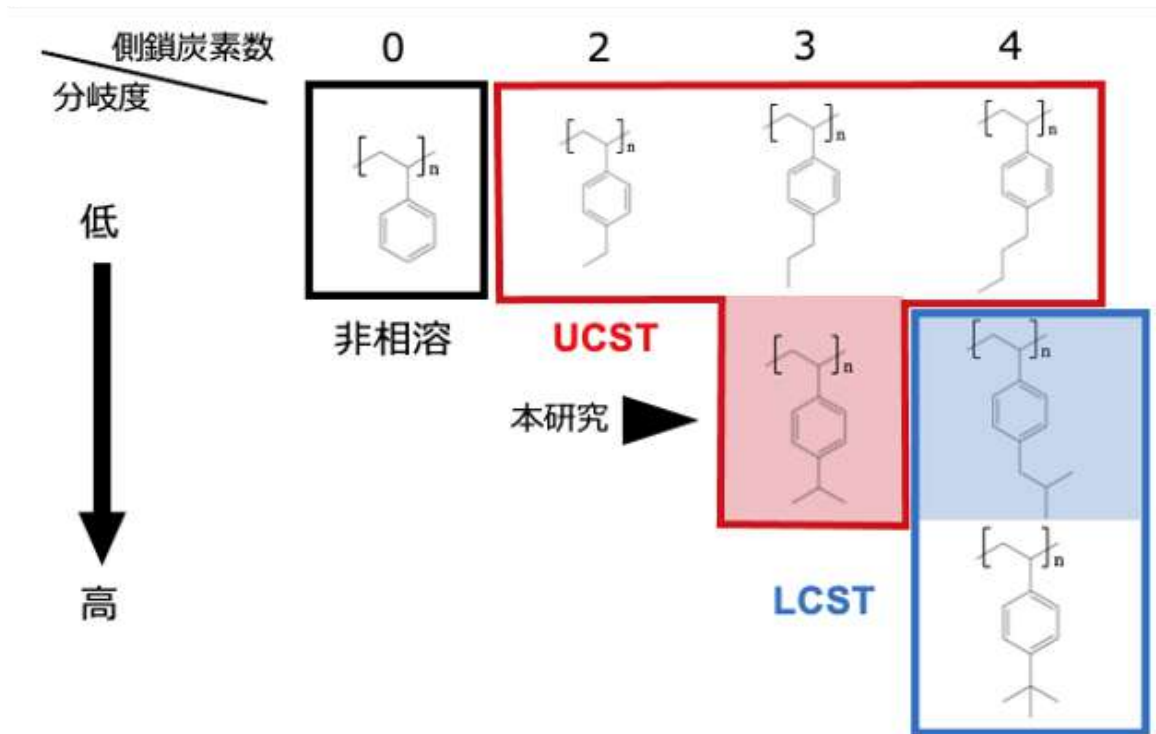


図 4.14 PI/Poly(4-alkylstyrene) ブレンドの相溶性の温度依存性

Poly(4-alkylstyrene) を側鎖の長さが短い順に並べると $PnES = PiPS = PtBS < PiBS$ であり、分岐の数が多い順に並べると $PnES < PiPS = PiBS < PtBS$ である。アルキル基の長さに関しては、PI/P(4-alkylstyrene) ではアルキル基が長くなればなるほど相溶しやすくなることが分かっている [26]。同じ分岐数で長さの違う PiPS と PiBS を比較すると、 χ の値はアルキル基が長い PiBS の方が小さくなっており、アルキル基に分岐があってもアルキル基が長くなり相溶しやすくなることが示唆された。温度依存性は逆転しているがこれはアルキル基が伸びたことが原因かどうかはわからない。

また、側鎖の長さが同じで分岐数が異なる PnES、PiPS、PtBS を比較すると、PiPS と PtBS は観測した範囲での χ の値がほぼ同じである。これは、側鎖の長さが同じであるため χ も近い値をとったと考えられる。 $\chi_{PI/PnES}$ の値が大きいのは、PI/PnES ブレンドが顕微鏡観察によって観察されたからである。顕微鏡観察では、相分離後期過程であるマイクロメートルスケールの相構造を観察している。そのためナノメートルスケールの濃度揺らぎから χ を算出する SANS 測定とは異なり、相図が理想的な状況で得られているとは限らず、 χ が大きく算出された。また、 χ は FH 理論では体積分率依存性はないが、実験においては実際は体積分率依存性を示す [32]。PI/PnES ブレンドでは体積分率依存性は考えられていないことも χ の大きさに影響を与える。温度依存性に関しては、分岐が少ない PnES と PiPS では UCST となり、分岐が増えた PtBS では LCST となった。分岐が増えると χ の温度依存性は LCST 型の温度依存性に近づいていくと考えたが、PnES と PiPS では χ の温度の逆数に対する傾きがほとんど変化していないことから χ の温度依存性は分岐数以外にもパラメーターがあることが分かった。

ここで、これまでの PI/ポリスチレン誘導体ブレンドの相溶性に関して、嵩高い誘導体がポリスチレンと相溶し LCST を示すのではないかと考えられている [60]。そこで側鎖の嵩高さに相当する量としてアルキル基の自由度に着目して考察する。側鎖の嵩高さは定量的に評価されていないため、側鎖の自由度が小さいほど嵩高いとする。側鎖の自由度は PnES と PiPS は先端のアルキル基が自由に回転できるため大きな差はない。PtBS は先端のアルキル基は自由に回転できるが回転しても広がり方は変わらない

ため PnES や PiPS よりも自由度は小さい。また、側鎖の長さが長い方が自由度は高くなると考えられるため PiPS より PiBS の方が側鎖の自由度は大きいと考えられる。よって側鎖の自由度は大きい順に $PiBS > PnES \geq PiPS > PtBS$ である。PI/PnES ブレンド、d-PI/PiPS ブレンドが UCST、d-PI/PiBS ブレンド、PI/PtBS ブレンドが LCST であるため、今回考えた側鎖の高さ相当の自由度と相溶性の相関は見られなかった。

これらの議論により、化学構造と相溶性の関係が示唆されたが、分岐数やアルキル基の長さのようなパラメータを追加したとしても χ の温度依存性は記述できないことが示された。

4.4.6 溶解度パラメーターとの比較

χ パラメーターの起源についてエンタルピーの観点からの考察のひとつとして溶解度パラメーター δ で相溶性について議論する。溶解度パラメーターとは異なるポリマー同士の混合可能性を評価するためのパラメーターであり、ブレンドする2種類の物質の溶解度パラメーターの値が近いほど相溶しやすい。しかし、これによって求められるのは水素結合のような相互作用によるものであるため、相溶性をある程度予測するだけに留まり、さらに、温度依存性は考慮されていないが本研究では考察のひとつとして議論する。 δ には様々な評価指標があるが、本論文では式 4.6 で表される原子団寄与法を用いた δ の算出方法 [61] によって算出した。 δ は、PI と PtBS、PiBS、PiPS、さらに Poly(4-n-alkylstyrene) の直鎖アルキル基の炭素数が 2(=PnES)、3(=PnPS)、4(=PnBS)、6(=PC6St)、8(=PC8St) の合計 9 種類のポリマーで算出した。

$$\delta = \frac{\rho}{m} \sum_i G_i \quad (4.6)$$

ここで、 ρ はモノマーの密度、 m は分子量、 G_i は原子団寄与法で決められたモノマーの基本要素 (CH 等) の評価値 (モル引力定数) である。それぞれのポリマーの δ は $\delta_{PI} = 8.15$ 、 $\delta_{PiPS} = 8.09$ 、 $\delta_{PiBS} = 8.24$ 、 $\delta_{PtBS} = 8.10$ 、 $\delta_{PnES} = 8.86$ 、 $\delta_{PnPS} = 8.77$ 、 $\delta_{PnBS} = 8.80$ 、 $\delta_{PC6St} = 9.12$ 、 $\delta_{PC8St} = 9.79$ であった (単位 $cal^{\frac{1}{2}}cm^{\frac{3}{2}}mol^{-1}$ は省略)。ここで求めた溶解度パラメーターを図 4.14 に書き加えて図 4.15 に示した。

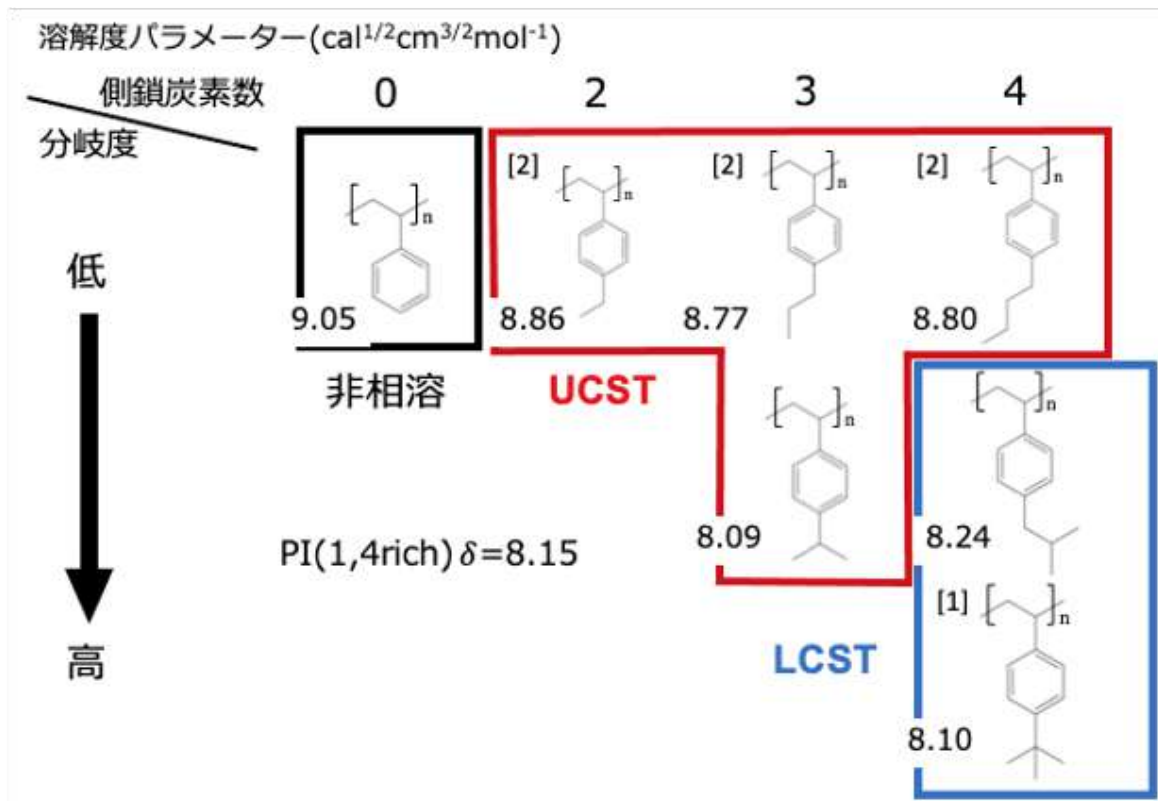


図 4.15 PI/Poly(4-alkylstyrene) ブレンドの相溶性の温度依存性

Poly(4-n-alkylstyrene) の δ は今回計算したポリアルキルスチレン類の δ の中では δ_{PI} から遠い値となった。また、アルキル基の炭素数が大きくなるほど δ_{PI} との差は大きくなった。この結果はこれまで報告されているアルキル基の炭素数が大きくなるほど PI との相溶性がよくなるという結果に反しており、PI と相溶しやすくなるという結果に反している。このことは PI/Poly(4-alkylstyrene) ブレンドの相溶がエンタルピー的な相互作用ではなくエントロピー的な相互作用に由来しているものであるという主張と一致している。一方、側鎖アルキル基に分岐を持つポリマーは δ_{PI} との差が小さい値をとった。ポリアルキルスチレン類の密度はほぼ同じであるため、分岐があることによって $\sum_i G_i$ が小さくなり δ が小さくなる。このことから、分岐は PI とのエンタルピー的な相互作用に影響を及ぼしている可能性があることが示唆される。

第 5 章

超高压電子顕微鏡 (TEM) 観察による相溶性の評価

5.1 TEM 観察用試料調製

TEM 観察用試料調製では、PS または PnES [62,63] と PI10K を $\phi_{PI} = 0.5$ でベンゼンに 0.001wt% 以上になるように溶解させた。溶液をマイクロピペットで 1 または 2 μ l とり、膜厚 10nm、100 μ m \times 100 μ m のウィンドウが 9 つある窒化シリコンメンブレン TEM ウィンドウ (EM Japan) に滴下し室温大気雰囲気下で 5 分乾燥させ 140°C で 10 時間アニールした。調製したサンプルを図 5.1,5.2 に示す。

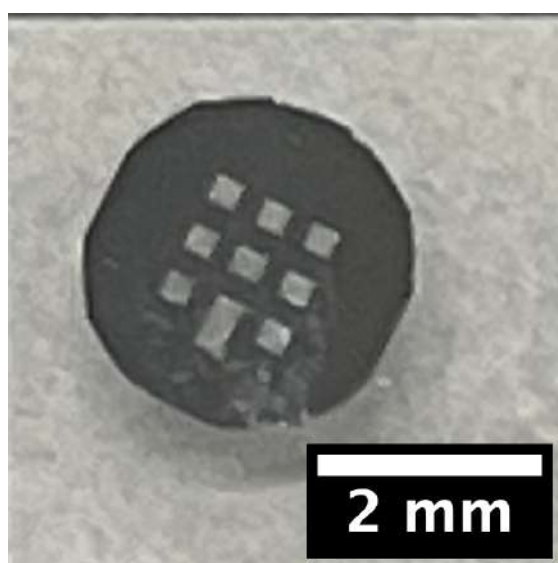


図 5.1 TEM 観察用サンプル (窒化シリコンメンブレン TEM ウィンドウ)

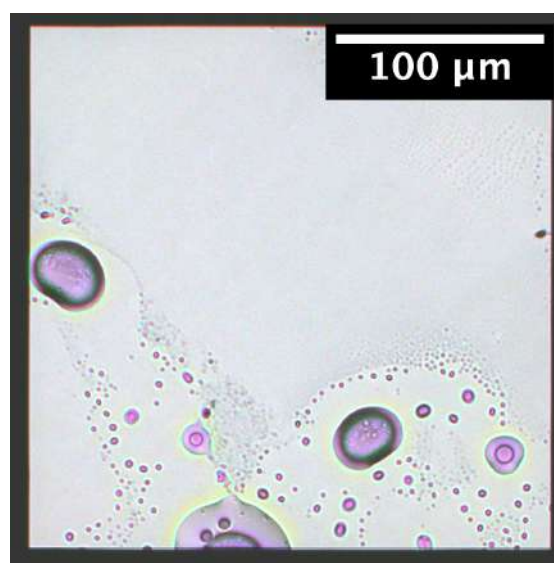


図 5.2 ウィンドウの窒化シリコン膜上に調製された TEM 観察用サンプル (図 5.1 のウィンドウの拡大図)

5.2 STEM-EELS 測定方法

走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察では、GIF Quantum(Gatan) を搭載した反応科学超高压走査透過電子顕微鏡システム JEM-1000K RS(JEOL)(図 5.5) で測定した。試料を加熱 1 軸傾斜試料ホルダー

EM-Z083171STHH(JEOL)(図 5.3、5.4) にセットし 1000kV の電子線を照射して観察を行った。50°C から 250°C まで 50°C 毎 10 分ずつ待機し昇温し、250°C で 60 分待機した。任意の時間に STEM に切り替え、電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定を行った。



図 5.3 TEM 観察用サンプルホルダー全体図

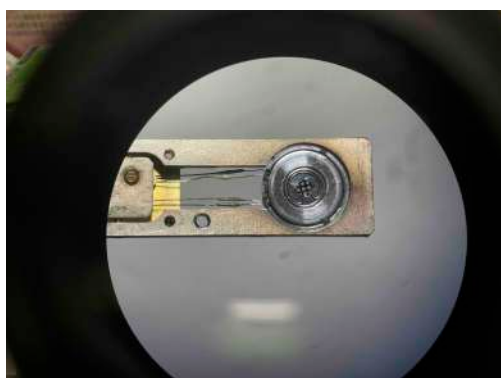


図 5.4 TEM 観察用サンプルホルダー先端部拡大



図 5.5 JEM-1000K

(参照：<https://hvem.nagoya-microscopy.jp/equipment>)

5.3 STEM-EELS 測定結果

5.3.1 PI/PS ブレンド及び PI/PnES ブレンドの TEM 像

図 5.6 に (a)50°C と (b)250°C と (c)250°C で 60 分待機した後の PI/PS ブレンドの TEM 像を、図 5.7 に (a)50°C と (b)250°C の PI/PnES ブレンドの TEM 像を示す。

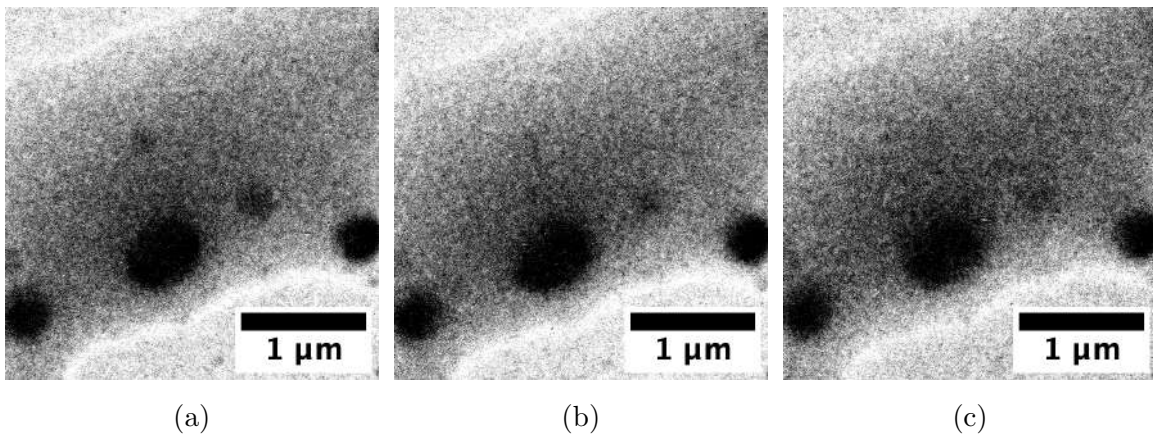


図 5.6 各温度における PI/PS ブレンドの TEM 像 (a:50°C、b:250°C、c:250°C60 分後)

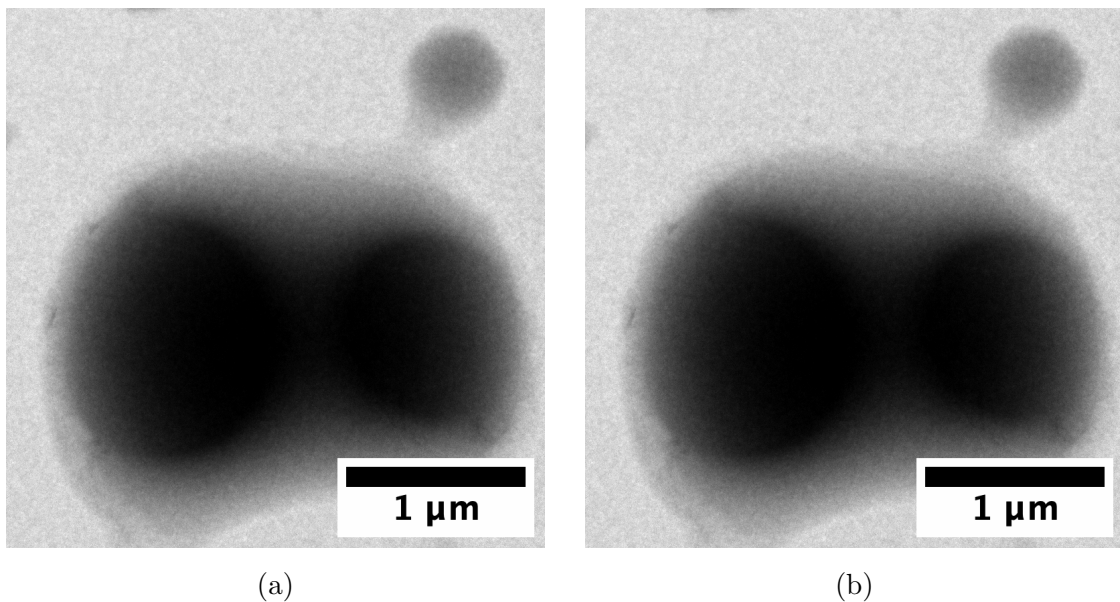


図 5.7 各温度における PI/PS ブレンドの TEM 像 (a:100°C、b:250°C)

TEM 像より、PI/PS ブレンドと PI/PnES ブレンドの両方において、溶液をたらした TEM グリッドの上に 2 成分のポリマーが相分離している様子が観察された。両サンプルにおいて、濃いドメインが Poly(alkylstyrene) 類であり、薄いサンプルが PI であることが EELS により明らかになった (参照 5.4)。PI/PS ブレンドでは、TEM 像中央の濃い島状ドメインに着目すると、図 5.6(a) から (c) でわずかにお互いの相が混ざり合っている様子が観察できた。PI/PnES ブレンドでも、図 5.7 の黒色のドメイン中央上部に着目するとわずかにお互いの相が混ざり合っている様子が観察できた。しかし、PI/PnES ブレンドでは PI/PS ブレンドと比べて相溶する様子が見えにくい結果となった。

5.4 STEM-EELS 測定結果の解析及び考察

5.4.1 EELS 解析及び考察

図 5.8 に PI/PS ブレンドの 250°C60 分後 (図 5.6(c)) の EELS スペクトルを解析した領域 (2つのドメインと中間相) を示す。

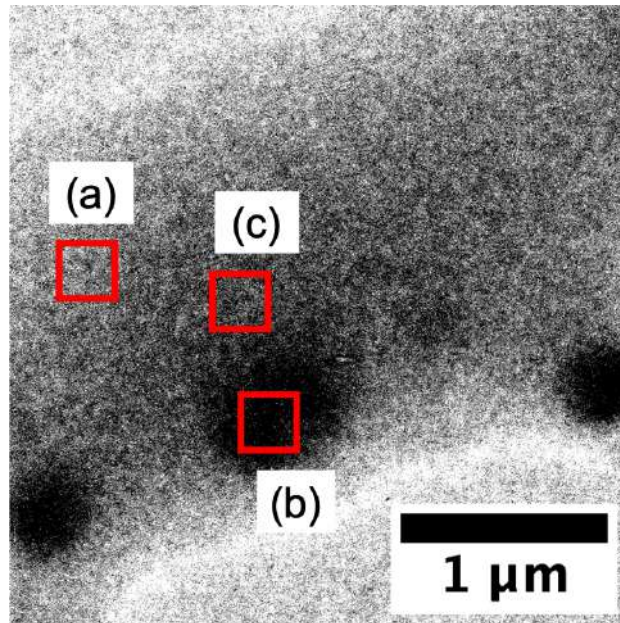


図 5.8 EELS プロファイルを解析した領域 (a:PI 相、b:PS 相、c: 中間相)

これら 3 箇所 の EELS スペクトルを 図 5.9、5.10 に示した。

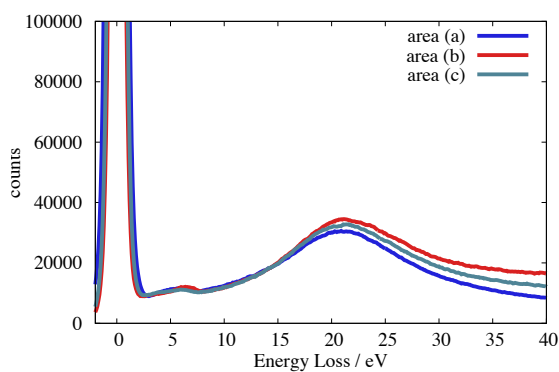


図 5.9 各領域における EELS スペクトル

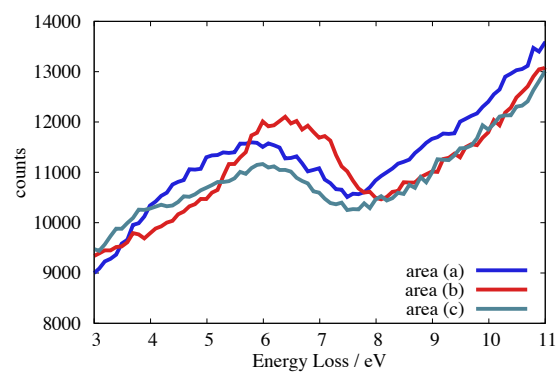


図 5.10 拡大した各領域における EELS スペクトル

得られた EELS スペクトルのピークを帰属したところ [64–69]、6.7 eV のピークはベンゼン環に由来する π 電子のピークであることが分かった。そのため図 5.6 において暗いドメインが PS リッチ相、明るいドメインが PI リッチ相であると明らかになった。

5.4.2 ポリマーブレンドの相転移ダイナミクスの TEM 観察

相溶していく様子が観察できたが最後まで相溶するところは見られなかった。250°C において、PI/PS ブレンド及び PI/PnES ブレンドは相溶していると報告されている [9, 12, 26, 47]。しかし、本実験では観察時間内に完全に相溶することはなかった。本研究で観察した PI、PS、PnES は分子量が低く、250°C では液体である。それにも関わらず相溶が観察できなかったのはそれぞれの粘度等の運動の時間スケールが1時間よりも長かったことが考えられる。また、試料のサイズが μm スケールであり、表面張力や SiN 膜の界面などの表面力がポリマーの運動を制限している可能性も考えられる。

5.4.3 EELS による界面濃度プロファイルの解析

各成分の EELS プロファイル解析及び界面濃度プロファイル算出

図 5.6(c) の EELS を名古屋大学物質科学専攻の武藤俊介教授のプログラムにより 3 つの EELS プロファイルに分解しそれぞれの成分の濃度を算出した。図 5.11 に各成分の基底とした EELS プロファイルを示す。

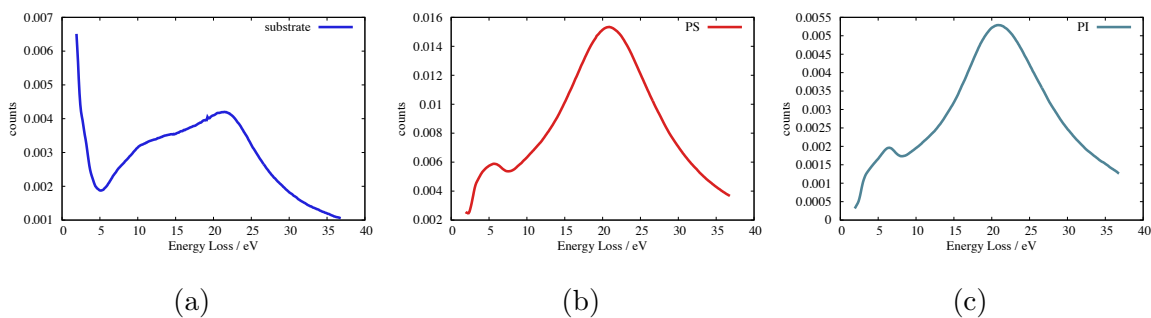


図 5.11 3 成分に分解した各成分の EELS スペクトル (a:SiN 基板、b:PS、c:PI)

図 5.12 に分解したプロファイルの成分のそれぞれの空間分布をカラーマップで示す。

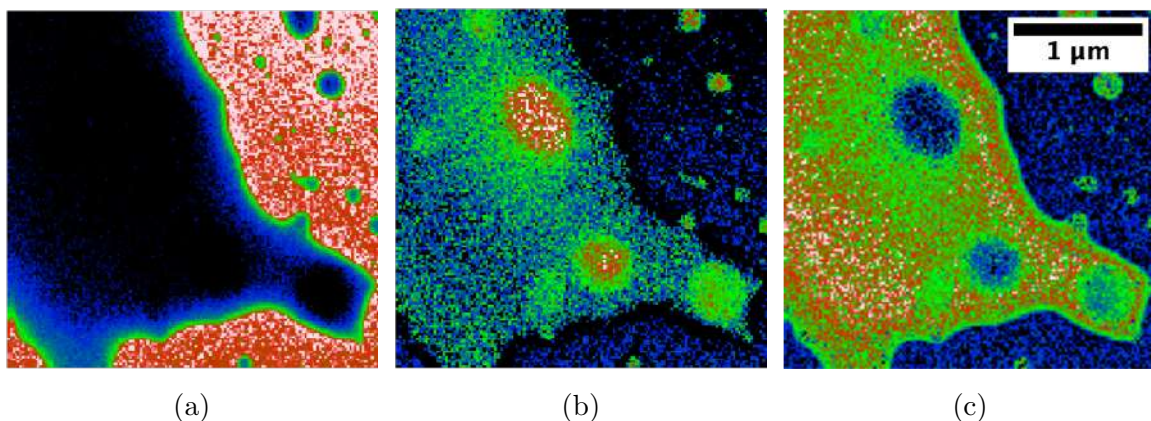


図 5.12 各成分の濃度分布 (濃：赤～薄：青)(a:SiN 基板、b:PS、c:PI)

図 5.12 より、SiN 基板、PS、PI のそれぞれの分布を算出することができ、PI と PS が入り混じっている様子を可視化できた。さらに、図 5.13(a) に黄色の枠で示した範囲の PS 及び PI の濃度プロファイル

を図 5.13(b) に示す。

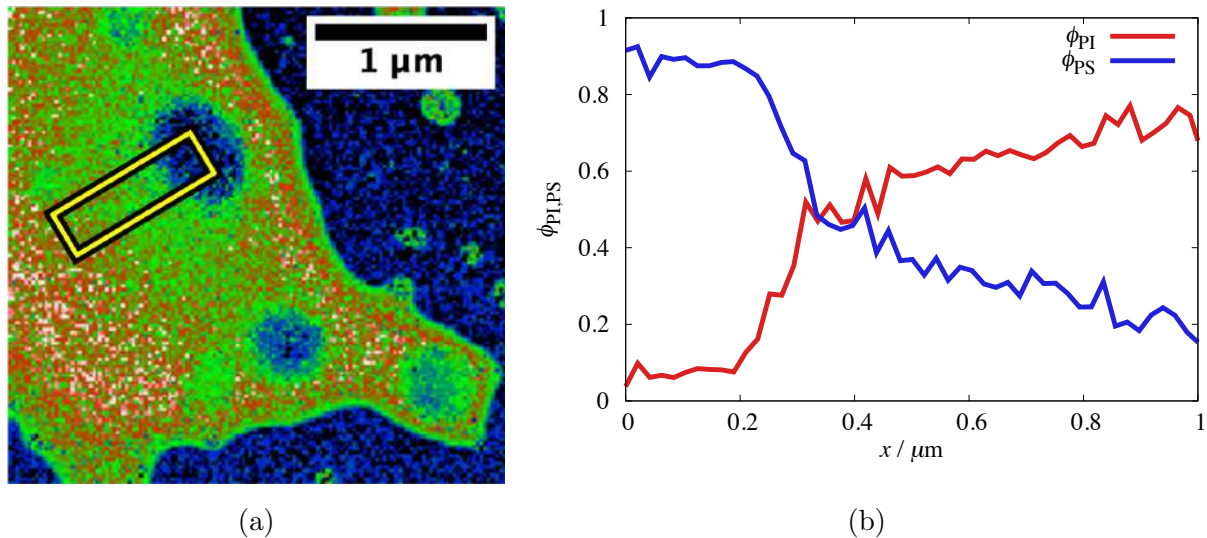


図 5.13 (a) 濃度プロファイルを算出した領域と (b) PS、PI の濃度プロファイル

図 5.13(b) の濃度プロファイルは PI と PS で非対称であるものの界面で濃度がなだらかに変化している様子が見てとれる。この刻み幅はおよそ 20nm であり、これは実空間ナノメートルスケールでポリマーブレンドの界面濃度プロファイルを算出した初めての例である。

Helfand-Tagami 理論による χ の算出

STEM-EELS 測定で界面の局所的な濃度プロファイルを算出した後、Helfand-Tagami 理論 [70, 71] により χ を算出することができる。Helfand-Tagami 理論は自己無撞着場理論 (SCFT) から導出される (A.2)。具体的には、 $\phi(x)$ を濃度プロファイル、 ϕ_0 を系の平均濃度、 l をセグメント長として

$$\frac{\phi(x)}{\phi_0} = \exp \left\{ \frac{2(6\chi)^{\frac{1}{2}}}{l} x \right\} / \left(1 + \exp \left\{ \frac{2(6\chi)^{\frac{1}{2}}}{l} x \right\} \right) \quad (5.1)$$

として表される。この式を得られた界面濃度プロファイルにフィッティングさせることで χ を算出できる。

図 5.13(b) の PS の濃度プロファイルについて、さらに界面近傍での局所平衡を仮定してポリマーブレンドの平衡界面における濃度プロファイルの理論式である Helfand-Tagami の式にフィッティングして χ を算出した。図 5.14 にフィッティングした曲線を示す。

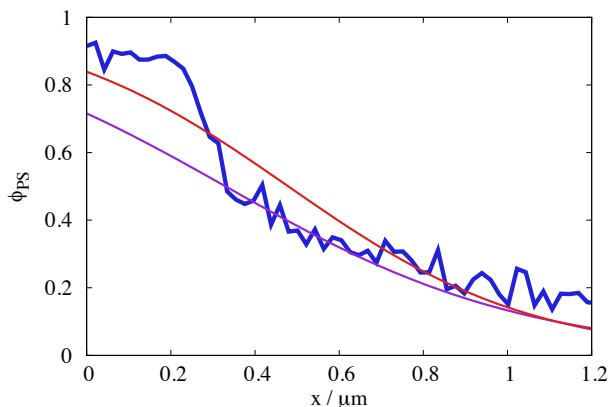


図 5.14 Helfand-Tagami 式による界面濃度プロファイルのフィッティング

図 5.14 の紫線は図 5.13(b) の PS の濃度が 0.5 となる座標と Helfand-Tagami の式の濃度が 0.5 となる座標を合わせ $x(a = 0.33)$ 、 χ のみをパラメータとしてフィッティングした曲線、赤線は座標の基準及び χ の 2 変数をパラメータとしてフィッティングした曲線である。前者では、 $\chi = 2.49$ 、後者では $a = 0.479$ 、 $\chi = 3.78$ となり、文献値 $\chi = 0.045@250^\circ\text{C}$ [72, 73] より一桁大きい値となり、さらに両者とも誤差は 15% 以上であった。

界面濃度プロファイルに関する考察

χ のオーバーエスティメートや誤差の原因として濃度プロファイルが左右対称ではないことがあげられる。まず、試料が平衡状態に達していないことが考えられる。試料の高さが不均一であることや PS と PI の粘度の違いにより本実験系が平衡状態に達しにくくなっていると予想できる。また、Helfand-Tagami 理論と実験系の違いも考えられる。Helfand-Tagami 理論では重合度が等しい場合を扱っている。本系では重合度は等しくないため界面濃度プロファイルが必ず左右対称になるとは限らない。

界面濃度プロファイルに関する展望

本項では STEM-EELS 測定による界面濃度プロファイル解析の今後の展望について 2 点述べる。ひとつは前項でも行った χ の算出である。 χ の算出に用いた Helfand-Tagami の式は強偏析系で重合度やセグメントサイズが等しい条件での理論である。そのため、この条件を達成できるような系で実験することによって χ を算出できると考えられる。このブレンドの候補として PS/ポリビニルピリジンブレンド系を挙げる。この系は、化学構造及び物性がほとんど等しいのにも関わらず、相分離する系であるためこの実験に適していると思われる。もうひとつは界面の拡散の解析である。本測定により、温度印加時でも長時間観察できることが明らかになった。そのため界面濃度プロファイルの時間発展についても算出することができる。この解析により相互拡散係数の算出が期待できる。これらの解析には、kawaguchi らの研究 [?] が有用である。kawaguchi らの研究は Helfand-Tagami 理論を拡張して、セグメント数の違いに関わらず適用でき、さらに、界面のダイナミクスも考えることができる。

第 6 章

フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定による相互作用の評価

6.1 FT-IR 測定用試料調製

FT-IR 測定用試料では、PI30K、PiBS、PI30K と PiBS($\phi_{PI} = 0.3$) の 3 種類の試料をそれぞれベンゼンに 5wt% 以上になるように溶解させた。溶液をパスツールピペットで IR 測定用テフロンカードに一滴垂らした。それぞれ溶媒が揮発するまで常温常圧環境で放置した後、60°C 以上の環境で 6 時間以上真空乾燥し試料を調製した (図 6.1)。調製した試料の測定部を KBr 錠剤ではさみそれ以外の部分をラバーヒーター、銅板、断熱材、熱電対で挟みポリイミドテープで固定した (図 6.2)。



図 6.1 FT-IR 用サンプル



図 6.2 加熱器具取り付け後の FT-IR サンプル

6.2 測定方法

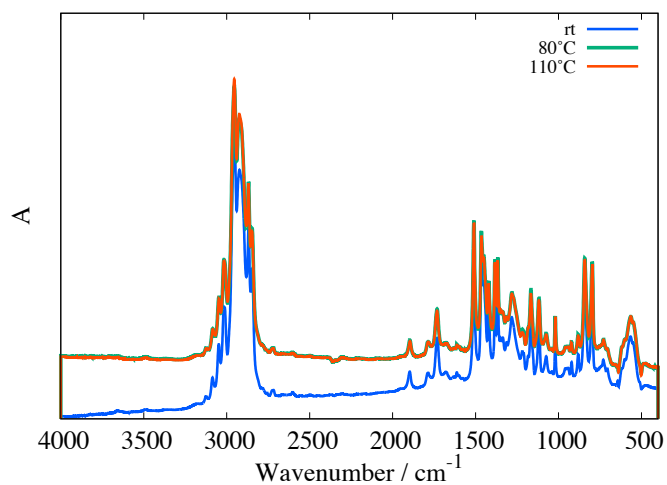
FT-IR 測定では、NICOLET iS10(Thermo scientific) を使い、透過法で KBr で挟んだテフロンカードのバックグラウンド及び調製したサンプルを $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ の範囲を $2/\text{cm}^{-1}$ の分解能で 64 回積算の条件で測定を行った。測定は室温、 80°C 、 110°C で行い、各温度で 10 分以上熱平衡時間を設けた。測定装置とサンプルセッティング時の様子を図 6.3 に示す。



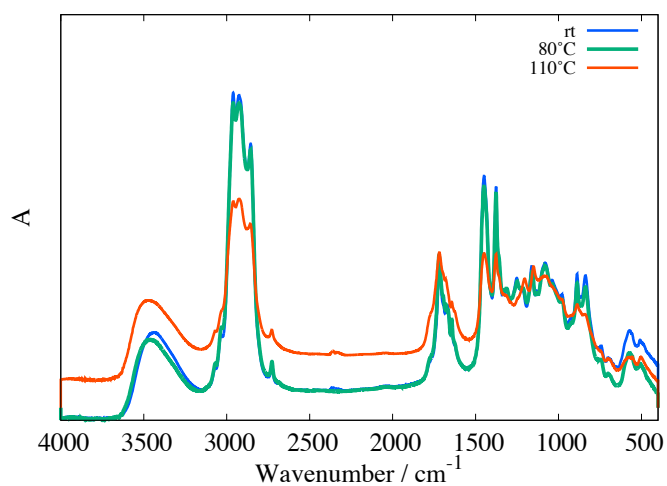
図 6.3 FT-IR(NICOLET iS10)

6.3 FT-IR 測定結果

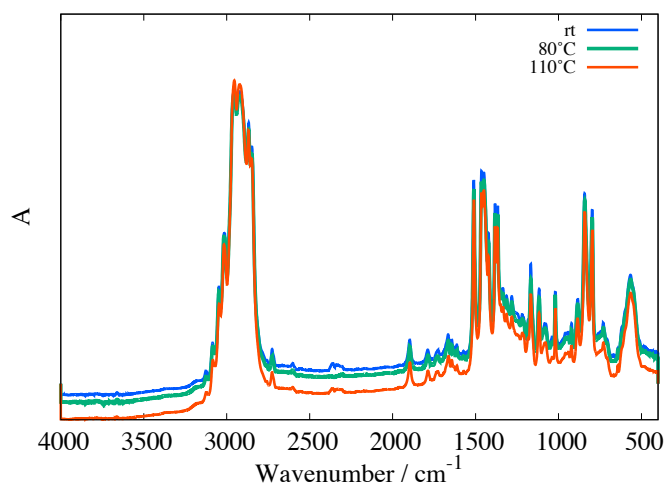
図 6.4 に PI、PiBS、PI/PiBS ブレンド ($\phi_{PI} = 0.3$) の室温 (rt)、 80°C 、 110°C における FT-IR のスペクトルを示す。



(a)



(b)



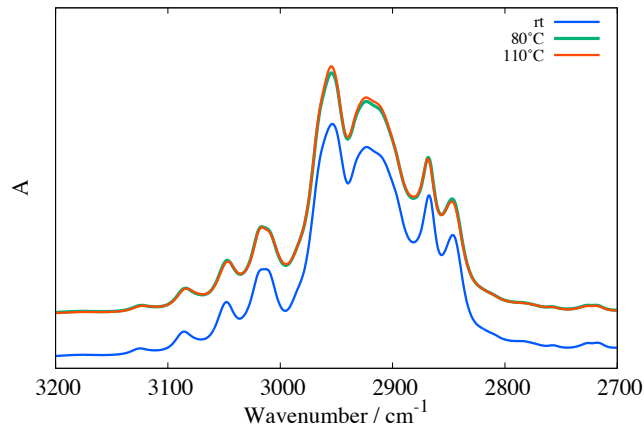
(c)

図 6.4 各試料の各温度における FT-IR プロファイル (a:rt、b:80°C、c:110°C)

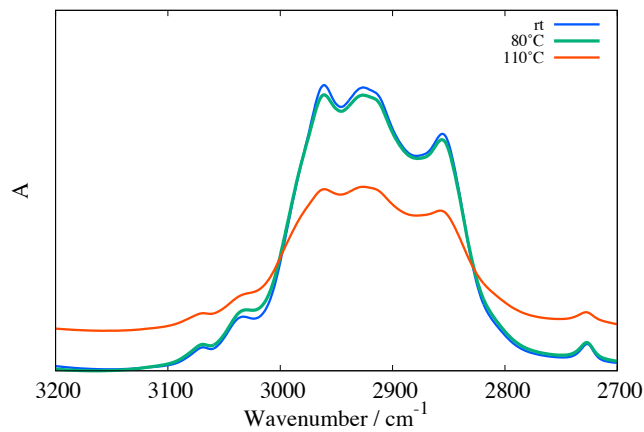
それぞれの試料でピーク位置の大きな変化は見られなかった。

6.4 FT-IR 測定結果の解析及び考察

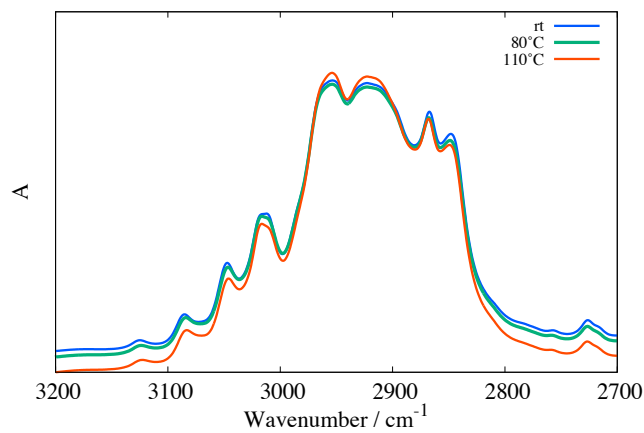
CH 間結合の振動が見られる $2750 \sim 2950\text{cm}^{-1}$ のピーク [74-76] を比較するために $2750 \sim 2950\text{cm}^{-1}$ の範囲を拡大して図 6.5 に示す。



(a)



(b)



(c)

図 6.5 各試料の各温度における FT-IR プロファイル (a:PiBS、b:PI、c:PI/PiBS ブレンド)

図 3.5 の顕微鏡観察の結果によると、PI/PiBS ブレンドは観測した範囲内で、80°C では相溶しており、110°C では相分離していた温度である。しかし、Voigt 関数でフィッティングした FT-IR のスペクトルのピーク位置は温度に対して変化しなかった。この結果より、PI と PiBS 間には分子振動のスケールでは相互作用がないことが示唆された。

第7章

結論

本研究は、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドの相溶性を様々な観察手法を用いてマルチスケールに評価することを目的として、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドの相溶性の温度依存性と化学構造を関連づけその関係性を検討し、実空間かつ *in-situ* でのポリマーブレンドの相転移過程を TEM 内での直接観察を行った。具体的には、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドの光学顕微鏡観察によるスピノーダル分解の相図の作成、小角中性子散乱測定による χ パラメーターの温度依存性の算出、超高圧電子顕微鏡観察による TEM 観察では相構造のサブミクロンスケールの観察と相転移のダイナミクスの直接観察を行った。

その結果、化学構造と相溶性の温度依存性について、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドでは相溶しやすさは分岐があってもアルキル基の長さが支配的であることと、アルキル基炭素数が大きいかつ分岐が多いほど LCST を示しやすいことが示唆された。また、ポリマーブレンドが相溶していく様子を TEM 内で染色無しに *in-situ* で初めて観察した。この結果は、超高圧 TEM による局所的な界面構造の評価及び χ パラメーターの新たな算出法につながる可能性を示唆している。

これらの実験を通して、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンドをマルチスケールで評価することによって、PI/Poly(4-alkyl styrene) ブレンド系の相溶性について理解を深めることができた。

謝辞

本研究では、たくさんの方々にご協力いただきました。まずは増淵研究室の先生方に感謝申し上げます。増淵教授には、研究を自力で進めるといふかけがえのない機会を与えていただきました。私が常に挑戦したいことに挑戦し続けられたのは増淵教授の研究室の運営スタイルあってこそです。また、多くの研究者と関わる機会を与えてくださり、研究のモチベーションを高く保ち続けられました。畝山准教授には研究に対する向き合い方を教わりました。幅広い知識をもち、常に目の前の研究に真摯に向き合い続ける姿から、研究者としてあるべき姿を学びました。研究者として最初の3年間をご指導いただいた経験は大きな財産です。土肥助教には、研究テーマの設定、研究室外での実験、研究室生活、就職活動等でお世話になりました。研究面や精神面でいつも気にかけてくださった土肥助教のおかげで頑張りたいだけ頑張ることができました。また、学会の受賞、論文の執筆など成果を形にできたのも土肥助教にご指導頂けたからこそ達成できました。石田研究員には、日常的に相談に乗っていただきました。幅広い知識とスキルで研究の幅を広げるような議論をしていただいただけでなく、研究室のムードメーカーでもあり、石田研究員のおかげで明るい研究室生活を送ることができました。このような恵まれた環境で研究室生活を過ごすことができ大変嬉しく思います。3年間という短い期間でしたがありがとうございました。

また、研究室のメンバーにも大変お世話になりました。研究の議論から雑談まで楽しく研究室生活を送れたのは先輩や後輩のおかげです。特に、先輩の榎本さんには2年間隣の机でお世話になり、研究面や精神面で何度も支えていただきました。また、同期の市川君、山崎君、山脇君は同期として心強く、モチベーションの支えになったり、いい刺激も与えてもらいました。

本研究では、研究室外でも試料提供や実験指導でお世話になりました。名大工学部の高野先生には本研究の要である poly(4-alkylstyrene) シリーズのポリマーを提供していただきました。高野先生には試料提供だけでなくその他の試料についても教えていただきました。SANS 測定は東京大学物性研究所が管理する一般ユーザープログラムにより JRR-3 で行われました (proposal number: 21544, 22577, 23905)。その際には、東大物性研の眞弓准教授、小田助教、世津研究員に実験をサポートしていただきました。また、小田助教には高分子学会のポスターセッションの際にディスカッションをしていただきました。さらに、実験に参加させてくださった滋賀県立大学の木田講師にも感謝いたします。TEM 観察では、名大工学部の武藤教授、荒井特任准教授に実験をサポートしていただきました。武藤教授には修士論文の副査も引き受けていただき、研究内容について客観的な意見も交えてディスカッションしていただいただけでなく、EELS の解析でも力をお貸ししていただきました。また、荒井特任准教授には長時間の測定にもかかわらず毎回の測定をセットアップしていただきました。以上の方々の支え無しに研究をすることはできませんでした。この場でお礼申し上げます。さらに、2度も研究の相談を聞いてくださった産総研の萩原様、学会中のお忙しい中時間を作ってくくださった豊田中研の平井様をはじめ、様々な場面で研究のディスカッションをしていただいた皆様に感謝申し上げます。

その他にも研究室在籍中には多くの方の支えによって研究活動に励むことができました。研究に行き詰

まってもサークルやカフェで出会った友人との息抜きが再び頑張ろうという気持ちにさせてくれました。

今思えば研究室生活はあっという間の3年間ですが、過ごす間は辛い時期もあり研究室生活を乗り越えられるのだろうかと何度も思いました。こんな自分でも諦めることなく修士課程を卒業できたのは、これまで育て支えてくれた両親のおかげです。両親には毎回自分には気が付かないようなことまで気遣いをしてもらい、学生生活の大きな支えとなりました。心より尊敬と感謝の意を表します。

付録 A

ポリマーブレンドに関する理論

A.1 Flory-Huggins 理論

異種高分子同士が相分離することは Flory-Huggins 理論によって理解されている。2 種類のホモポリマー A,B の混合系について考える。メソスケールの構造は、系の自由エネルギー F を最小とするように値をとる。高分子溶液は高分子と溶媒の混合系と考えることができ、 $F = E - TS$ によって与えられる。ここで E は相互作用エネルギー、 S は混合エントロピーである。高分子 A,B のセグメント濃度を $\phi_A(\mathbf{r})$ 、 $\phi_B(\mathbf{r})$ とする。まず系全体の相互作用エネルギーを考える。 E は平均場近似の下で、

$$\frac{E}{k_B T} = \frac{1}{2} \chi_{AA} \phi_A^2 + \frac{1}{2} \chi_{BB} \phi_B^2 + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (\text{A.1})$$

と表すことができる。ここで用いた平均場近似とは、相互作用を 1 本の高分子鎖とその分子鎖に働く平均場ポテンシャルで表す近似のことである。 $\chi_{KK'}$ は Flory-Huggins の χ パラメータと呼ばれ、高分子 K と K' のセグメント間の斥力相互作用の大きさを表す。

次に、系のエントロピーを考える。鎖を理想気体とみなしたとき、その配置のエントロピーは高分子 A,B のセグメント連結数をそれぞれ N_A, N_B として、

$$\frac{S}{k_B} = - \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln \frac{\phi_A}{N_A} - \frac{\phi_A}{N_A} \right] - \left[\frac{\phi_B}{N_B} \ln \frac{\phi_B}{N_B} - \frac{\phi_B}{N_B} \right] \quad (\text{A.2})$$

と表される。

式 A.1、A.2 より系の自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \frac{E}{k_B T} - \frac{S}{k_B} \\ &= \frac{1}{N_A} \phi_A \ln \phi_A + \frac{1}{N_B} \phi_B \ln \phi_B + \frac{1}{2} \chi_{AA} \phi_A^2 + \frac{1}{2} \chi_{BB} \phi_B^2 + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \end{aligned}$$

高分子系では、 $N_A, N_B \gg 1$ であるため、上式の右辺第 1,2 項は小さく、また右辺第 3,4 項は定数であるため、右辺第 5 項が系の構造決定に大きな影響を及ぼす。一般的に χ_{AB} は分子の化学構造の類似性に依らず 1 より大きい値を持つため、種類の違う高分子は非相溶となり、相分離を起こす。

A.2 高分子の自己無撞着場理論 (SCFT)

高分子の SCFT とは、Edwards [77] らによって導入された平均場近似のもとで高分子鎖の配位の統計を定量的に議論するための理論である [78]。SCFT は排除体積相互作用をもつ高分子を扱うための理論である。

A.2.1 平均場近似

高分子濃厚系中の 1 本の鎖に着目する。その時、着目した鎖は多数の他の鎖と重なり合っている。すなわち、着目した鎖のセグメントはほとんど着目した鎖とは別の鎖のセグメントと相互作用する。高分子濃厚系では遮蔽効果により実質的にセグメント間の排除体積相互作用がなくなり、それぞれの高分子鎖の配位の統計は理想鎖の統計として考えることができる。これらの特徴のために、着目したセグメントと相互作用するセグメントを平均化し、外場として扱うことができる。この平均化のことを平均場近似と呼び外場を平均場と呼ぶ。いま、多成分のセグメント種からなる高分子濃厚系を考える。位置 \mathbf{r} において K 種のセグメントが感じる平均場を $V_K(\mathbf{r})$ とすると、

$$V_K(\mathbf{r}) = \sum_{K'} \chi_{KK'} \phi_{K'}(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

と表すことができる。ここで $\chi_{KK'}$ は K 種セグメントと K' 種セグメントのフローリー-ハギンス相互作用パラメータ、 $\phi_{K'}(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} での K 種セグメントの体積分率、 $\gamma(\mathbf{r})$ は非圧縮条件などの外的拘束条件である。

A.2.2 経路積分

SCFT では、式 A.2.1 で求めた平均場中で、着目した鎖の平衡配位を計算する必要がある。いま、着目した高分子鎖の k から l 番目のセグメントが K 種であることを考える。ここで、平均場中のハミルトニアン \mathcal{H}_K は、

$$\mathcal{H}_K = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{i=k}^{l-1} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}|^2 + \sum_{i=k}^l V_K(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.4})$$

と表され、着目した K 種高分子の各セグメントが位置 $\{\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_l\}$ にある確率は

$$P(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \mathcal{H}_K} \quad (\text{A.5})$$

と表すことができる。ここで Z_0 は

$$Z_0 = \int d\mathbf{r}_k \cdots \int d\mathbf{r}_l \exp[-\beta \mathcal{H}_K] \quad (\text{A.6})$$

で定義される一本の鎖の状態和である。ここで、部分鎖の両端の $i = k$ のセグメントが \mathbf{r} 、 $i = l$ のセグメントが \mathbf{r}' にある場合を考える。確率分布を $Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}')$ とすると、以下のように表すことができる。

$$Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}') \equiv \frac{1}{Z_0} \int d\mathbf{r}_k \cdots d\mathbf{r}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \exp \left[\frac{3}{2b^2} \sum_{i=k}^{l-1} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}|^2 - \beta \sum_{i=k}^l V_K(\mathbf{r}_i) \right] \quad (\text{A.7})$$

これは、セグメント k からセグメント l までの鎖が辿る全ての経路を積分して統計的な確率を求めているため $Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}')$ を経路積分と呼ばれる。

A.2.3 Edwards 方程式

$Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}'')$ を用いて $Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}')$ を漸化式で表すと、

$$Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}') = \left(\frac{2\pi b^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \int d\mathbf{r}'' \exp \left[\frac{3}{2b^2} |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|^2 - \beta V_K(\mathbf{r}') \right] \times Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}'') \quad (\text{A.8})$$

これはチャップマン-コルモゴロフ方程式と呼ばれ、部分鎖同士が統計的に独立であるという性質を表している。式 A.8 を $|V_K(\mathbf{r})| \ll 1$ 、 $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \ll 1$ として $\mathbf{r}' = \mathbf{r}''$ の周りで展開すると、

$$\begin{aligned} Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}') &\approx \left(\frac{2\pi b^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} [1 - \beta V_K(\mathbf{r}')] \int d\mathbf{r}'' \exp\left[\frac{3}{2b^2} |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|^2\right] \times Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}'') \\ &\approx \left(\frac{2\pi b^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} [1 - \beta V_K(\mathbf{r}')] \int d\mathbf{r}'' \exp\left[\frac{3}{2b^2} |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|^2\right] \\ &\quad \times [Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}') + (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \cdot \nabla Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}') \\ &\quad + \frac{1}{2} (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') : \nabla \nabla Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}')] \\ &= [1 - \beta V_K(\mathbf{r}')] \times \left[1 + \frac{b^2}{6} \nabla^2\right] Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}') \end{aligned}$$

高次項を無視して整理すると、

$$\frac{1}{\partial l} \{Q_K(k, \mathbf{r}; l, \mathbf{r}') - Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}')\} = \left[\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta V_K(\mathbf{r}')\right] Q_K(k, \mathbf{r}; l-1, \mathbf{r}') \quad (\text{A.9})$$

l を連続体近似して、 s と置き直すと

$$\frac{\partial}{\partial s'} Q_K(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') = \left[\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta V_K(\mathbf{r}')\right] Q_K(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') \quad (\text{A.10})$$

この方程式を Edwards 方程式と呼び、平均場 $V_K(\mathbf{r}')$ での経路積分は式 A.10 を満たす。

A.2.4 セグメント濃度分布

A.10 で求めた経路積分を以下のように積分することで位置 \mathbf{r} に存在する分子の濃度分布 $\phi_K(\mathbf{r})$ が算出できる。

$$\phi_K(\mathbf{r}) = M_K \frac{\int_0^N ds \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_N Q_K(0, \mathbf{r}_0; s, \mathbf{r}) Q_K(s, \mathbf{r}; N, \mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_N Q_K(0, \mathbf{r}_0; N, \mathbf{r}_N)} \quad (\text{A.11})$$

ここで M_K は系内の分子の総数である。

A.2.5 SCF 法について

SCF 法は高分子の自己無撞着場理論を用いて相分離構造を計算する手法である。初期条件として適当な $V_K(\mathbf{r})$ を与えると、式 A.10 により $Q_K(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}')$ が求まる。さらに式 A.11 によって $\phi_K(\mathbf{r})$ を求めることができる。ここで式 A.3 より $\phi_K(\mathbf{r})$ から $V_K(\mathbf{r})$ を求めることができる。これら3つの式により自己無撞着場を何度も更新する。更新前の外場と更新後の外場が予め決めた誤差の範囲内に収まると相分離状態の分子形態や濃度分布を得ることができる。

付録 B

OM 観察結果の補足事項

B.1 1,2- $\&$ 3,4-PI/PiBS ブレンドの相溶性観察

PI には構造異性体が存在する。本研究では主に 1,4-PI がリッチのサンプルを使用した。1,2- $\&$ 3,4-PI/PiBS ブレンドの相溶性についても OM 観察により検討したので結果を示す。なお、試料調整及び実験手順は第 3 章と同様である。1,2- $\&$ 3,4-PI として $M_w = 1.03 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.09$ (名大工学部高野准教授より提供) を用いた。

1,2- $\&$ 3,4-PI/PiBS ブレンドは図 B.1 に示すように LCST の相溶性を示した。

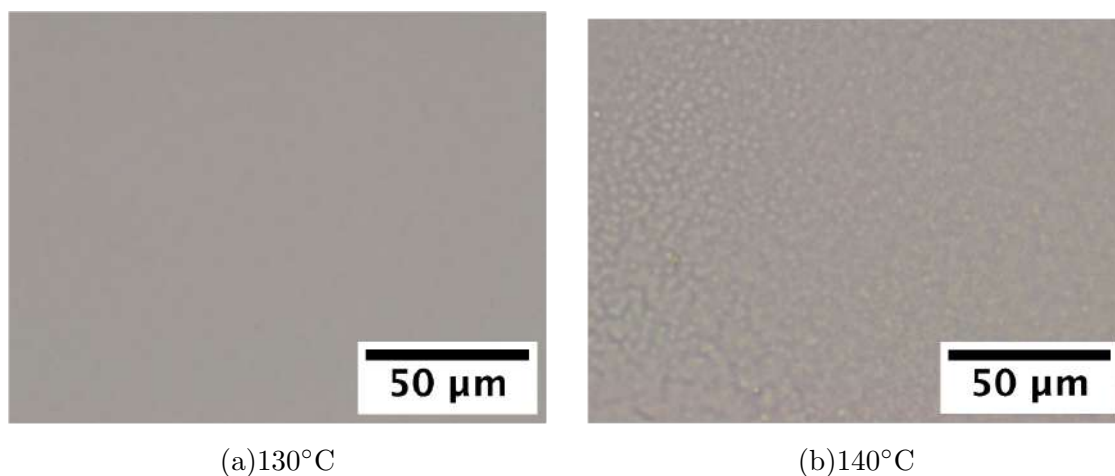


図 B.1 温度上昇で相分離をする 1,2- $\&$ 3,4-PI/PiBS ブレンド ($\phi_{PI} = 0.7$)

図 B.2 に各体積分率で相分離が観察された温度を 1,4-PI/PiBS ブレンドの結果とともに示す。

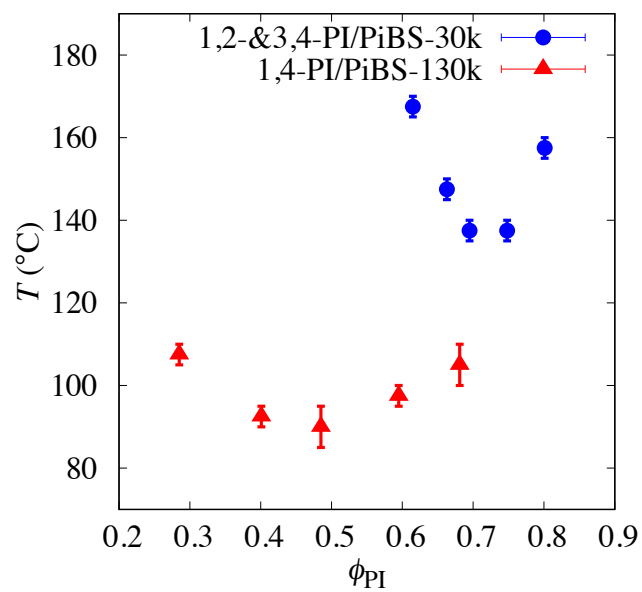


図 B.2 種々 PI/PiBS ブレンドにおいて各体積分率で相分離が観察された温度

この結果より、PI/PiBS ブレンドは PI の構造に依らず LCST を示すことが分かった。

付録 C

SANS 解析における補足事項

C.1 画像解析による散乱強度の補正

dPI/PiPS ブレンドの SANS 測定用試料調整の際、サンプルを SANS 用固体セルに満たすことができず、アルゴンガスを含んでしまった。図 C.1 にサンプルの様子を示す。

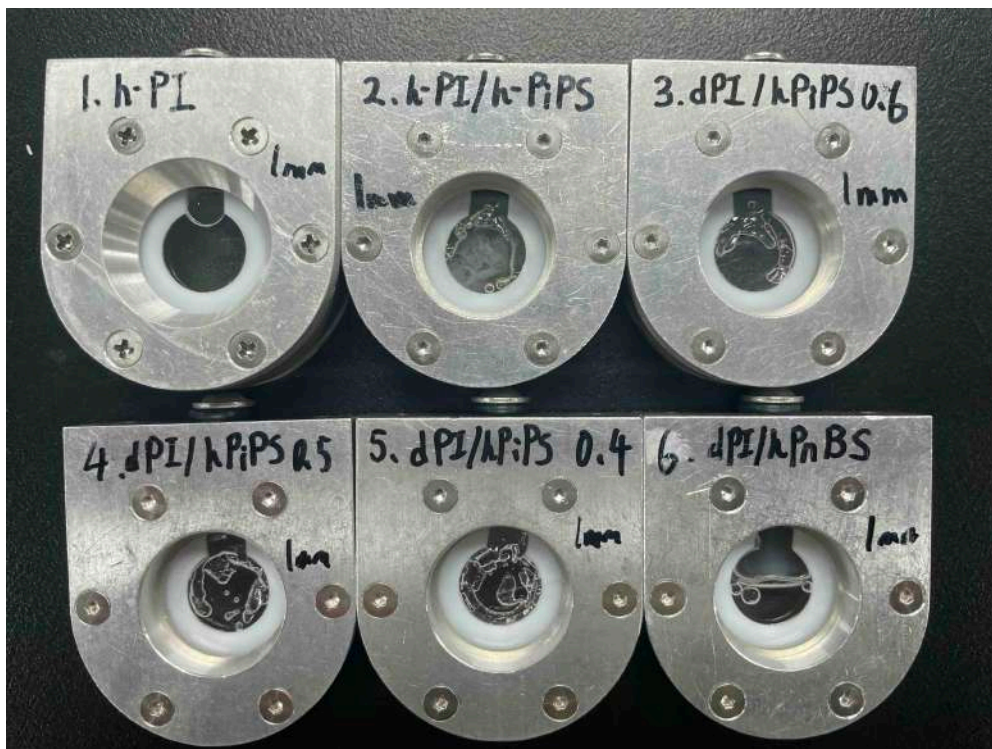
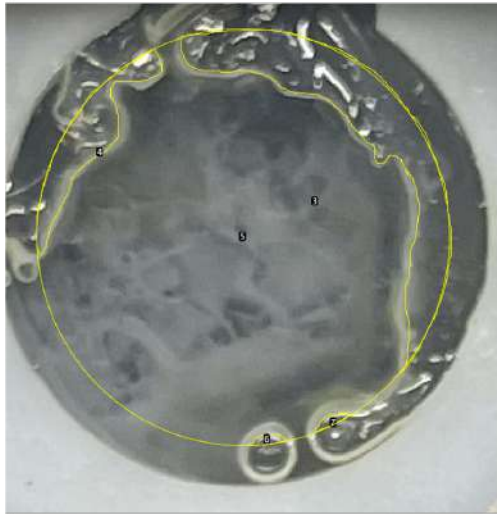


図 C.1 dPI/PiPS ブレンドの SANS 測定用試料

解析のためには同じ体積の試料からのサンプルである必要があるため、体積に応じて SANS プロファイルの強度に補正をかけた。

それぞれのサンプルで中性子線がサンプルの中心に照射されたと仮定し、中心から直径 10mm の円内のサンプルの面積を計算し、散乱強度に $\frac{\text{ビームの面積} (=78.5\text{mm}^2)}{\text{サンプルの面積}}$ をかけた。図 C.2 に hPI/hPiPS ブレンド、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.6$)、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.5$)、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.4$) の補正範囲を示す。画像処理は Fiji で行った。



(a)hPI/hPiPS ブレンド

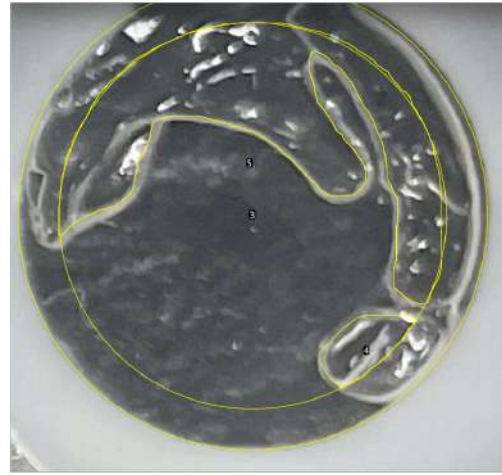
(b)dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.6$)(c)dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.5$)(d)dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.4$)

図 C.2 各サンプルの体積補正範囲

この結果、hPI/hPiPS ブレンドでは 1.230、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.6$) では 1.633、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.5$) では 1.535、dPI/hPiPS ブレンド ($\phi = 0.4$) では 1.820 を補正值として散乱強度にかけた。

C.2 SANS における体積分率依存性について

ここでは、各ブレンドの体積分率について考察する。SANS 測定はそれぞれ $\phi = 0.4, 0.5, 0.6$ の 3 種類のブレンドを測定した。図 C.3 に $\phi = 0.5, 0.6$ の SANS プロファイルを示す。

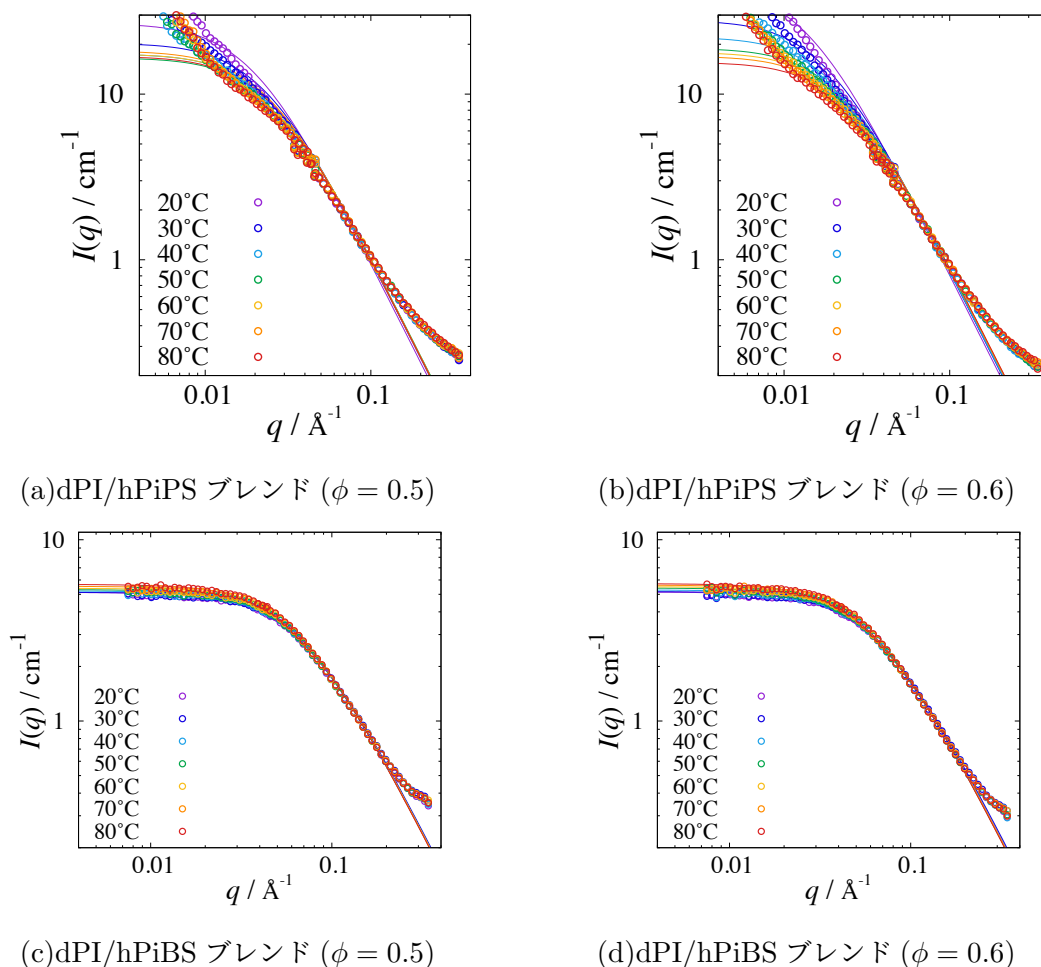


図 C.3 各体積分率における散乱強度プロファイル

$\phi = 0.5, 0.6$ における dPI/PiPS ブレンドの散乱強度は、 $\phi = 0.4$ と比べて低角側に散乱強度の立ち上がりがあった。この立ち上がりの原因として、dPI/PiPS ブレンドが相分離していることに由来する散乱と、サンプルとアルゴンの界面に由来する散乱が考えられる。しかし、図 C.2(d) では $\phi = 0.4$ にもサンプルとアルゴンの界面が存在しているにも関わらず、図 4.3(a) で低角側に散乱強度の立ち上がりが見られないため界面による散乱の影響は小さいと分かる。そのため、 $\phi = 0.5, 0.6$ の dPI/PiPS ブレンドの散乱強度における低角側の立ち上がりは、dPI/PiPS ブレンドが相分離していることに由来する散乱であると分かる。また、低角側の散乱強度が温度上昇に伴い減少している傾向は相分離していたサンプルが相溶状態に近づいていっていることを表していると考えられる。

次に、図 C.4 に各サンプル各体積分率の Zimm プロットによって求めた χ を示す。

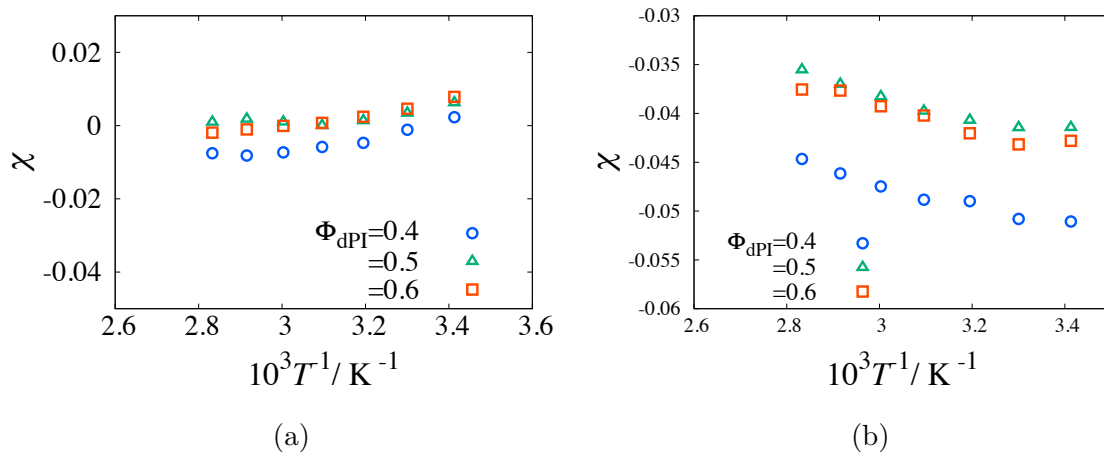


図 C.4 Zimm プロットにより算出した各温度に対する各体積分率の χ ((a):d-PI/PiPS ブレンド、(b)d-PI/PiBS ブレンド)

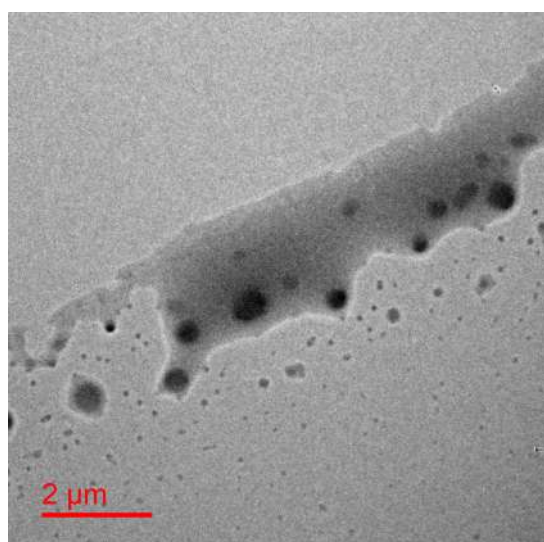
それぞれのサンプルにおいて、値の絶対値は異なるが、温度依存性の傾向及び $1/T$ の係数も大きな変化は見られないことが確認できた。

付録 D

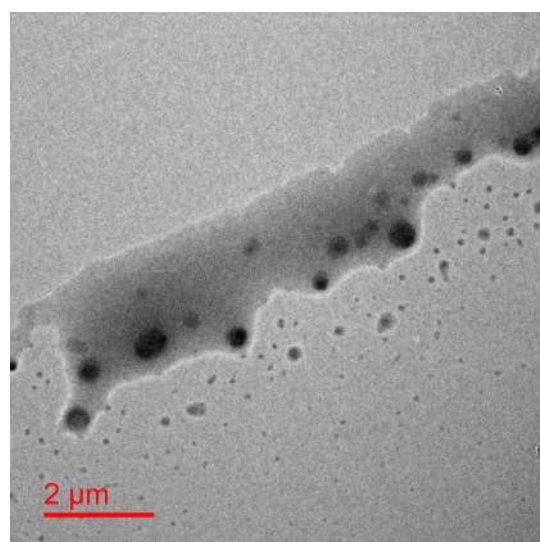
TEM 観察結果の補足事項

D.1 TEM 像の時間変化

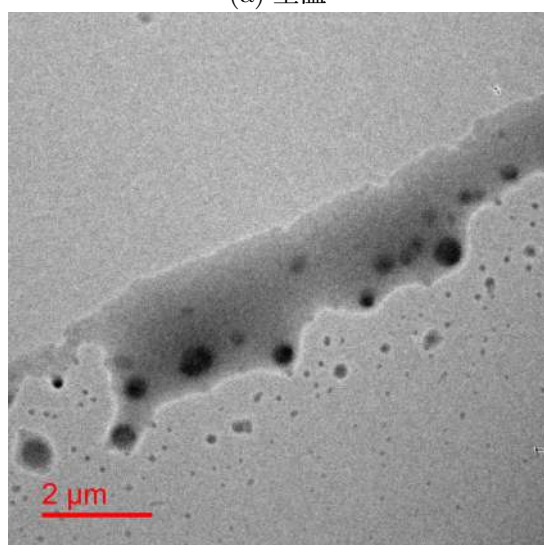
PI/PS ブレンドの各温度プロファイル時の TEM 像を示す。



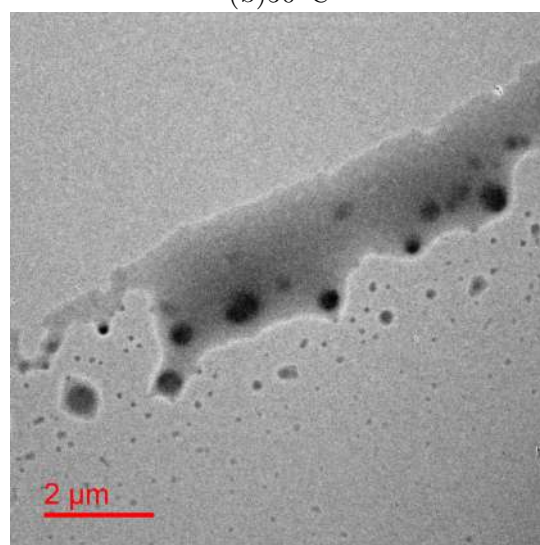
(a) 室温



(b) 50°C



(c) 100°C



(d) 150°C

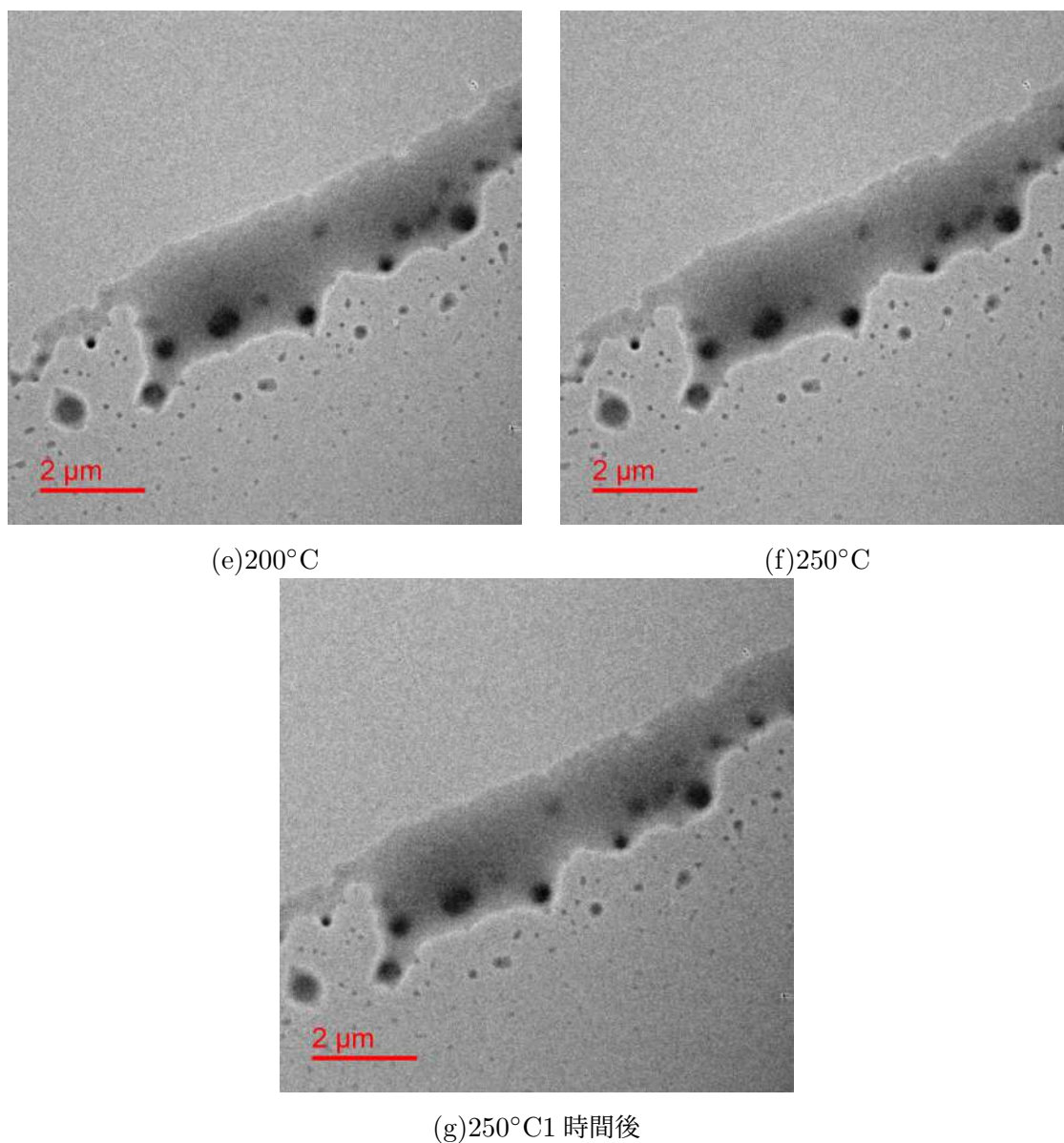


図 D.1 各温度における PI/PS ブレンドの TEM 像

徐々に相溶していく様子が観察できるが、試料の粘度が高いためか各画像で大きな変化は見られなかった。

参考文献

- [1] 平井 隆行. ポリマーブレンドにおける相構造のマルチスケール制御による自動車用材料の開発. *Polymer Preprints, Japan*, Vol. 1, No. 72, p. 2D27ILY, 2023.
- [2] Paul J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 10, No. 1, pp. 51–61, 1942.
- [3] Maurice L. Huggins. Solutions of Long Chain Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, No. 5, pp. 440–440, 1941.
- [4] R.A. Shanks, J. Li, and L. Yu. Polypropylene–polyethylene blend morphology controlled by time–temperature–miscibility. *Polymer*, Vol. 41, No. 6, pp. 2133–2139, 2000.
- [5] O. W. Lundstedt and E. M. Bevilacqua. Polystyrene-rubber blends. *J. Polym. Sci.*, Vol. 24, No. 106, pp. 297–297, 1957.
- [6] Minoru Shundo, Minoru Imoto, and Yuji Minoura. Studies on polymer blends: Blending methods for natural rubber and styrene-butadiene rubber. *J of Applied Polymer Sci*, Vol. 10, No. 6, pp. 939–953, 1966.
- [7] Minoru Shundo, Keiji Komuro, Kunio Goto, Minoru Imoto, and Yuji Minoura. Studies on polymer blends. III. Butadiene–acrylonitrile copolymer and polybutadiene–polyacrylonitrile blend. *J of Applied Polymer Sci*, Vol. 12, No. 9, pp. 2047–2058, 1968.
- [8] Fumio Ide and Akira Hasegawa. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *J of Applied Polymer Sci*, Vol. 18, No. 4, pp. 963–974, 1974.
- [9] Bernd Rudolf and Hans-Joachim Cantow. Description of Phase Behavior of Polymer Blends by Different Equation-of-State Theories. 1. Phase Diagrams and Thermodynamic Reasons for Mixing and Demixing. *Macromolecules*, Vol. 28, No. 19, pp. 6586–6594, 1995.
- [10] F. S. Bates and G. D. Wignall. Isotope-Induced Quantum-Phase Transitions in the Liquid State. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 57, No. 12, pp. 1429–1432, 1986.
- [11] Ramanan Krishnamoorti, William W. Graessley, Lewis J. Fetters, Richard T. Garner, and David J. Lohse. Thermodynamic Interactions in Polybutadiene Blends. *Macromolecules*, Vol. 31, No. 7, pp. 2312–2316, 1998.
- [12] J. LaMonte Adams, Daniel J. Quiram, William W. Graessley, Richard A. Register, and Gary R. Marchand. Interaction Strengths in Styrene-Diene Block Copolymers and Their Hydrogenated Derivatives. *Macromolecules*, Vol. 31, No. 1, pp. 201–204, 1998.
- [13] Jen Lien Lin and Ryong Joon Roe. Relationship among polymer-polymer interaction energy densities and the deuterium isotope effect. *Macromolecules*, Vol. 20, No. 9, pp. 2168–2173, 1987.

- [14] Frank S. Bates, Mark F. Schulz, Jeffrey H. Rosedale, and Kristoffer Almdal. Correlation of binary polyolefin phase behavior with statistical segment length asymmetry. *Macromolecules*, Vol. 25, No. 20, pp. 5547–5550, 1992.
- [15] William W. Graessley, Ramanan Krishnamoorti, Glenn C. Reichart, Nitash P. Balsara, Lewis J. Fetters, and David J. Lohse. Regular and Irregular Mixing in Blends of Saturated Hydrocarbon Polymers. *Macromolecules*, Vol. 28, No. 4, pp. 1260–1270, 1995.
- [16] Chang Dae Han, Seung Bum Chun, Stephen F. Hahn, Scott Q. Harper, Philip J. Savickas, David M. Meunier, Liang Li, and Talat Yalcin. Phase Behavior of Polystyrene/Polybutadiene and Polystyrene/Hydrogenated Polybutadiene Mixtures: Effect of the Microstructure of Polybutadiene. *Macromolecules*, Vol. 31, No. 2, pp. 394–402, 1998.
- [17] T K Kwei, T Nishi, and R F Roberts. A Study of Compatible Polymer Mixtures. Vol. 7, No. 5, pp. 667–674, 1974.
- [18] T Nishi and T.K Kwei. Cloud point curves for poly(vinyl methyl ether) and monodisperse polystyrene mixtures. *Polymer*, Vol. 16, No. 4, pp. 285–290, 1975.
- [19] G. Beaucage, R. S. Stein, T. Hashimoto, and H. Hasegawa. Tacticity effects on polymer blend miscibility. *Macromolecules*, Vol. 24, No. 11, pp. 3443–3448, 1991.
- [20] A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul. Blends containing polymers of epichlorohydrin and ethylene oxide. II. Polyacrylates. *J of Applied Polymer Sci*, Vol. 32, No. 7, pp. 6073–6094, 1986.
- [21] Hirokazu Hasegawa, Shinichi Sakurai, Mikihiro Takenaka, Takeji Hashimoto, and Charles C. Han. Small-angle neutron scattering and light scattering studies on the miscibility of protonated polyisoprene/deuterated polybutadiene blends. *Macromolecules*, Vol. 24, No. 8, pp. 1813–1819, 1991.
- [22] Epaminondas C. Voutsas, Georgia D. Pappa, Christos J. Boukouvalas, Kostis Magoulas, and Dimitrios P. Tassios. Miscibility in Binary Polymer Blends: Correlation and Prediction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, No. 5, pp. 1312–1321, 2004.
- [23] Seok I. Yun, Yuri B. Melnichenko, and George D. Wignall. Small-angle neutron scattering from symmetric blends of poly(dimethylsiloxane) and poly(ethylmethylsiloxane). *Polymer*, Vol. 45, No. 23, pp. 7969–7977, 2004.
- [24] Ronald P. White, Jane E. G. Lipson, and Julia S. Higgins. New Correlations in Polymer Blend Miscibility. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 2, pp. 1076–1084, 2012.
- [25] 高分子学会 編. 高性能ポリマーアロイ. 丸善株式会社, 第1版, 1991.
- [26] Satoru Matsushima, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. Alkyl side chain length dependent compatibility of poly(4-*n*-alkylstyrene)s and 1,4-rich polyisoprene blends. *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 55, No. 23, pp. 1791–1797, 2017.
- [27] S Hobbs, M Dekkers, and V Watkins. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer*, Vol. 29, No. 9, pp. 1598–1602, 1988.
- [28] F Lednicky, E Coufalova, J Hromadkova, A Delong, and V Kolarik. Low-voltage TEM imaging of polymer blends. 2000.
- [29] J. Schelten, G.D. Wignall, D.G.H. Ballard, and G.W. Longman. Small-angle neutron scattering studies of molecular clustering in mixtures of polyethylene and deuterated polyethylene.

- Polymer*, Vol. 18, No. 11, pp. 1111–1120, 1977.
- [30] Boualem Hammouda, Barry J. Bauer, and Thomas P. Russell. Small-Angle Neutron Scattering from Deuterated Polystyrene/Poly(butyl methacrylate) Homopolymer Blend Mixtures. *Macromolecules*, Vol. 27, No. 8, pp. 2357–2359, 1994.
- [31] Du Yeol Ryu, Min Soo Park, Seung Hun Chae, Jin Jang, Jin Kon Kim, and Thomas P. Russell. Phase Behavior of Polystyrene and Poly(*n*-pentyl methacrylate) Blend. *Macromolecules*, Vol. 35, No. 23, pp. 8676–8680, 2002.
- [32] Koray Yurekli and Ramanan Krishnamoorti. Thermodynamic interactions in blends of poly(4-*tert*-butyl styrene) and polyisoprene by small-angle neutron scattering. *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 42, No. 17, pp. 3204–3217, 2004.
- [33] Du Yeol Ryu, Dong Hyun Lee, Jin Jang, Jin Kon Kim, Kristopher A. Lavery, and Thomas P. Russell. Complex Phase Behavior of a Weakly Interacting Binary Polymer Blend. *Macromolecules*, Vol. 37, No. 16, pp. 5851–5855, 2004.
- [34] Masashi Harada, Takahisa Suzuki, Masayuki Ohya, Daisuke Kawaguchi, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. Novel Miscible Polymer Blend of Poly(4-trimethylsilylstyrene) and Polyisoprene. *Macromolecules*, Vol. 38, No. 5, pp. 1868–1873, 2005.
- [35] Yuki Kobayashi, Yuya Doi, Siti Sarah Abdul Rahman, Eunhye Kim, Tae-Hwan Kim, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. SANS Study of Ring Topology Effects on the Miscibility of Polymer Blends. *Macromolecules*, Vol. 51, No. 5, pp. 1885–1893, 2018.
- [36] William N. Sharratt, Yutaka Aoki, Sebastian Pont, Dale Seddon, Charles Dewhurst, Lionel Porcar, Nigel Clarke, and João T. Cabral. Thermodynamics of Highly Interacting Blend PCHMA/dPS by TOF-SANS. *Macromolecules*, Vol. 56, No. 14, pp. 5619–5627, 2023.
- [37] Akemi Nakai, Toshio Shiwaku, Hirokazu Hasegawa, and Takeji Hashimoto. Spinodal decomposition of polymer mixtures with a thermotropic liquid-crystalline polymer as one component. *Macromolecules*, Vol. 19, No. 12, pp. 3010–3011, 1986.
- [38] Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, and Hans W. Kammer. UCST and LCST behavior in polymer blends. *Macromolecules*, Vol. 18, No. 10, pp. 2089–2092, 1985.
- [39] Guangmin Cong, Yuhui Huang, William J. MacKnight, and Frank E. Karasz. Upper and lower critical solution temperature behavior in thermoplastic polymer blends. *Macromolecules*, Vol. 19, No. 11, pp. 2765–2770, 1986.
- [40] P. G. de Gennes. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [41] J. S. Higgins and H. Benoit. *Polymers and Neutron Scattering: No. 8 (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter)*. Clarendon Press, 1994.
- [42] Jialin Qiu, Katrina I. Mongcopa, Ruixuan Han, Carlos R. López-Barrón, Megan L. Robertson, and Ramanan Krishnamoorti. Thermodynamic Interactions in a Model Polydiene/Polyolefin Blend Based on 1,2-Polybutadiene. *Macromolecules*, Vol. 51, No. 8, pp. 3107–3115, 2018.
- [43] Jialin Qiu, Xuejian Chen, Carlos R. López-Barrón, Brian J. Rohde, Megan L. Robertson, and Ramanan Krishnamoorti. Effect of Copolymer Composition on Thermodynamic Interactions in Blends Containing a Diene–Olefin Copolymer and a Polyolefin. *Macromolecules*, Vol. 53, No. 21, pp. 9491–9502, 2020.
- [44] Jialin Qiu, Xuejian Chen, Amy N. Le, Carlos R. López-Barrón, Brian J. Rohde, Ronald P.

- White, Jane E. G. Lipson, Ramanan Krishnamoorti, and Megan L. Robertson. Thermodynamic Interactions in Polydiene/Polyolefin Blends Containing Diverse Polydiene and Polyolefin Units. *Macromolecules*, Vol. 56, No. 6, pp. 2286–2297, 2023.
- [45] G. R. Brannock, J. W. Barlow, and D. R. Paul. Blends of styrene/maleic anhydride copolymers with polymethacrylates. *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 29, No. 4, pp. 413–429, 1991.
- [46] T. A. Callaghan and D. R. Paul. Interaction energies for blends of poly(methyl methacrylate), polystyrene, and poly(α -methylstyrene) by the critical molecular weight method. *Macromolecules*, Vol. 26, No. 10, pp. 2439–2450, 1993.
- [47] Ashish K. Khandpur, Stephan Foerster, Frank S. Bates, Ian W. Hamley, Anthony J. Ryan, Wim Bras, Kristoffer Almdal, and Kell Mortensen. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules*, Vol. 28, No. 26, pp. 8796–8806, 1995.
- [48] Siti Sarah Abdul Rahman, Daisuke Kawaguchi, Daisaku Ito, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita. Phase behavior of poly(4-*tert*-butylstyrene-*stat*-4-*tert*-butoxystyrene)/polyisoprene blends with competitive interactions. *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 47, No. 22, pp. 2272–2280, 2009.
- [49] Hye Jeong Kim, Seung Bin Kim, Jin Kon Kim, Young Mee Jung, Du Yeol Ryu, Kristopher A. Lavery, and Thomas P. Russell. Phase Behavior of a Weakly Interacting Block Copolymer by Temperature-Dependent FTIR Spectroscopy. *Macromolecules*, Vol. 39, No. 1, pp. 408–412, 2006.
- [50] Hye Jeong Kim, Seung Bin Kim, Jin Kon Kim, and Young Mee Jung. Two-Dimensional Heterospectral Correlation Analysis of Wide-Angle X-ray Scattering and Infrared Spectroscopy for Specific Chemical Interactions in Weakly Interacting Block Copolymers. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 46, pp. 23123–23129, 2006.
- [51] Hiroki Umemoto, Shigeo Arai, Hirohide Otobe, and Shunsuke Muto. Stain-free mapping of polymer-blend morphologies via application of high-voltage STEM-EELS hyperspectral imaging to low-loss spectra. *Polym J*, Vol. 55, No. 9, pp. 997–1006, 2023.
- [52] Christian Jackson, Yuan-Ju Chen, and Jimmy W. Mays. Size exclusion chromatography with multiple detectors: Solution properties of linear chains of varying flexibility in tetrahydrofuran. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 61, No. 5, pp. 865–874, 1996.
- [53] 高分子学会 編. 基礎高分子科学 第2版. 東京化学同人, 第2版, 2006.
- [54] H. Iwase, H. Endo, M. Katagiri, and M. Shibayama. Modernization of the small-angle neutron scattering spectrometer SANS-U by upgrade to a focusing SANS spectrometer. *J Appl Cryst*, Vol. 44, No. 3, pp. 558–568, 2011.
- [55] Hiroki Iwase and Mitsuhiro Shibayama. Small-angle Neutron Scattering Research at JRR-3. *hamon*, Vol. 21, No. 1, pp. 23–28, 2011.
- [56] Takuro Iwamoto, Yuya Doi, Keita Kinoshita, Yutaka Ohta, Atsushi Takano, Yoshiaki Takahashi, Michihiro Nagao, and Yushu Matsushita. Conformations of Ring Polystyrenes in Bulk Studied by SANS. *Macromolecules*, Vol. 51, No. 4, pp. 1539–1548, 2018.
- [57] Mitsuhiro Shibayama, Michihiro Nagao, Satoshi Okabe, and Takeshi Karino. Evaluation of Incoherent Neutron Scattering from Softmatter. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 74, No. 10, pp. 2728–

- 2736, 2005.
- [58] James E. Mark, editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York, NY, 2007.
- [59] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules*, Vol. 27, No. 17, pp. 4639–4647, 1994.
- [60] 大友明日翔. 嵩高い官能基を持つポリスチレンとポリイソプレンの相溶性, 名古屋大学卒業論文, 2019.
- [61] 田中 文彦. 高分子系のソフトマター物理学. 培風館, 2013.
- [62] Satoru Matsushima, Atsushi Takano, Yoshiaki Takahashi, and Yushu Matsushita. Precise synthesis of a series of poly(4-n-alkylstyrene)s and their glass transition temperatures. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, Vol. 55, No. 9, pp. 757–763, 2017.
- [63] Satoru Matsushima, Atsushi Takano, Yoshiaki Takahashi, and Yushu Matsushita. Dynamic viscoelasticity of a series of poly(4-n-alkylstyrene)s and their alkyl chain length dependence. *Polymer*, Vol. 133, pp. 137–142, 2017.
- [64] E E KOCH and A OTTO. VAPOURS OF AROMATIC HYDROCARBONS. *OPTICS COMMUNICATIONS*, Vol. 1, No. 2, 1969.
- [65] John J. Ritsko. Electron energy loss spectroscopy of pristine and radiation damaged polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 70, No. 12, pp. 5343–5349, 1979.
- [66] K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, and Y. Kihn. Towards sub-nanometer scale EELS analysis of polymers in the TEM. *Ultramicroscopy*, Vol. 68, No. 2, pp. 123–133, 1997.
- [67] B Reznik and M Fotouhi. Electron microscopy and electron-energy-loss spectroscopy study of crack bridging in carbon–carbon composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 5, pp. 1131–1135, 2008.
- [68] 細田 覚, 野末 佳伸. ポリエチレンのラメラ晶厚み分布を決める構造因子. 高分子論文集, Vol. 71, No. 11, pp. 483–492, 2014.
- [69] Pradeep Singh, B. R. Venugopal, and D. R. Nandini. Effect of Electron Beam Irradiation on Polymers. *Journal of Modern Materials*, Vol. 5, No. 1, pp. 24–33, 2018.
- [70] Eugene Helfand and Yukiko Tagami. Theory of the interface between immiscible polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, Vol. 9, No. 10, pp. 741–746, 1971.
- [71] Eugene Helfand and Yukiko Tagami. Theory of the interface between immiscible polymers ii. *J. Chem. Phys.*, No. 56, pp. 3592–2601, 1972.
- [72] Naoki Sakamoto and Takeji Hashimoto. Order-Disorder Transition of Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene. 1. SAXS Analysis of Two Characteristic Temperatures. *Macromolecules*, Vol. 28, No. 20, pp. 6825–6834, 1995.
- [73] K Mori, H Hasegawa, and T Hashimoto. Order-disorder transition of polystyrene-block-polyisoprene Part II. Characteristic length as a function of polymer concentration, molecular weight, copolymer composition, and χ parameter. 2001.
- [74] John L. Binder. The infrared spectra and structures of polyisoprenes. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.*, Vol. 1, No. 1, pp. 37–46, 1963.
- [75] V Arjunan, S Subramanian, and S Mohan. Fourier transform infrared and Raman spectral

- analysis of trans-1,4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 57, No. 13, pp. 2547–2554, 2001.
- [76] Dongmei Chen, Huafeng Shao, Wei Yao, and Baochen Huang. Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure. *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2013, pp. 1–5, 2013.
- [77] S.F. Edwards. The statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proc. Phys. Soc.(London)*, Vol. 85, No. 4, p. 613, 1965.
- [78] 編: 新化学技術推進協会, 監修: 土井正男. 「増補版 高分子材料シミュレーション-OCTA 活用事例集」. 化学工業日報社, 2017.

学会予稿とポスター

以下に学会発表の記録と予稿・ポスターを掲載します。

- 1) 鈴木海渡, 土肥侑也, 増渕雄一, 畝山多加志「分子量の違う対称 ABA 型トリブロック共重合体で構成されるブレンド物のラメラ構造の SCF 計算」日本レオロジー学会第 49 年会, オンライン, ショートオーラルプレゼンテーション(2022/05/12,13) **予稿を掲載**
- 2) 鈴木海渡, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一, 高野敦志, 土肥侑也「ポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドの光学顕微鏡観察によるスピノダル曲線の評価」第 183 回東海高分子研究会, ポスター発表(2022/9/17) **ポスターを掲載**
- 3) K. Suzuki, A. Takano, T. Ishida, Y. Doi, T. Uneyama and Y. Masubuchi「Spinodal Decomposition of Polymer Blends Consisting of Poly(4-iso-butylstyrene) and Polyisoprene with Different Microstructures Studied by Optical Microscopy」The 16th International Workshop for East Asian Young Rheologist, Oral and Poster presentation (2023/2/18-21) **予稿, ポスターを掲載**
- 4) 鈴木海渡, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一, 高野敦志, 土肥侑也「SANS 測定によるポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドの χ パラメーターの評価」第 72 回高分子学会年次大会, ポスター発表(2023/5/24-26) **予稿, ポスターを掲載**
- 5) 鈴木海渡, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一, 高野敦志, 土肥侑也「SANS 測定によるポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドの χ パラメーターの評価」第 187 回東海高分子研究会講演会, ポスター発表(2023/9/8,9) **学生研究奨励賞受賞 4)**と同内容のため発表資料省略
- 6) 鈴木海渡, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一, 高野敦志, 土肥侑也「ポリ(4-iso-プロピルスチレン), ポリ(4-iso-ブチルスチレン), ポリ(4-tert-ブチルスチレン)とポリイソプレンの 2 元ブレンドの相溶性の温度依存性の比較」第 54 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 口頭発表(2023/11/11,12) **予稿を掲載**
- 7) Kaito Suzuki, Atsushi Takano, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama, Yuichi Masubuchi「STEM-EELS observation of phase separation(dissolution) behavior of miscible Polyisoprene/Poly(alkylstyrene) blends」The 17th International Workshop for East Asian Young Rheologist, Oral and Poster presentation(2023/1/23-26) **予稿, ポスターを掲載**

SOP11 分子量の違う対称 ABA 型トリブロック共重合体で構成される ブレンド物のラメラ構造の SCF 計算

(名大院工) ○鈴木海渡, 土肥侑也, 畝山多加志, 増渕雄一

SCF calculations for lamellar structures of symmetric ABA triblock copolymer blends with different molecular weight distributions

K. Suzuki, Y. Doi, T. Uneyama, and Y. Masubuchi
Graduate School of Engineering, Nagoya University

ABSTRACT

We study the conformational properties of symmetric ABA-type triblock copolymers with molecular weight distributions in lamellar structures by the self-consistent field method. We calculate the segment density distributions for the B segment and the radii of gyration of B blocks. We show that the density distributions strongly depend on the molecular weight distribution. We calculate the radii of gyration for the Schulz-Zimm distribution to report that the dependence of radius of gyration of the B block to the molecular weight is weak.

1. 緒言

ブロック共重合体は熱可塑性エラストマーなどとして日常の様々な場面で利用されており、そのモルフロジーやコンフォメーション(分子形態)について多くの研究がされてきた。また、分子量分布をもったブロック共重合体の系についても多くの調査が行われている。

Sides と Fredrickson は AB 型ジブロック共重合体のブロック A のセグメント数は固定し、B ブロックのセグメント数に分子量分布をもたせた系で相分離構造を計算した [1]。この計算から求めたセグメントの濃度分布から、より短い分子は相分離界面に近いところに局在し、長い分子ほど界面から離れたドメインの中心に局在するように分子形態が変化することが分かっている。しかし、このような研究では、組成分布と分子全体の分子量分布の 2 つの影響を同時に受けてしまう。また、形態の評価はセグメント濃度分布にとどまっており、濃度分布の形状のよう

な定性的な議論はされているが、慣性半径などの分子を特徴付ける量を用いての議論はなされていない。

そこで、本研究では分子量分布のみの影響に着目するために、組成比が同じで分子量に分布をもった多分散のブロック共重合体が形成する相分離構造中の分子形態を調査した。具体的には、構造が単純なラメラ構造に着目し、組成比 $A : B : A = 1 : 2 : 1$ の総セグメント数の違う ABA 型ブロック共重合体混合系においてマイクロ相分離構造を計算し、マイクロ相分離構造中の各成分の濃度分布と、界面と垂直な方向の慣性半径を算出した。

2. シミュレーション方法

本研究では、自己無撞着場理論 (SCF) によって相分離構造を計算し、分子形態を調査するためにセグメント濃度分布 $\phi_B(x)$ と界面と垂直な方向の慣性半径 $R_{g,\perp}$ を計算した。計算には SUSHI[2] を利用した。構造が単純なラメラ構造に着目し、組成比が全ての分子で $A : B : A = 1 : 2 : 1$ の対称 ABA トリブロックコポリマー系の平衡構造を 1 次元計算によって調べた。分子量分布の影響を調べるために Fig.1 に示したように単分散系、二様分布系、Schulz-Zimm(SZ) 分布系の 3 つの系でセグメント B の濃度分布 $\phi_B(x)$ と界面と垂直な方向の慣性半径 $R_{g,\perp}$ を計算した。SZ 分布系は多分散性指数 $PDI = 1.1$ の Schulz-Zimm(SZ) 分布の 7 成分系とし、各成分の分子量が等比級数となるようにした。重量平均セグメント数 N_w は全ての系で $N_w = 100$ にし、 $\chi = 0.5$ として計算した。

3. 結果

相分離構造を計算したところ、周期間隔は単分散系では 12.900、二様分布系では 12.190、SZ 分布系で

は 12.676 となった。Fig.2(a) に SZ 分布をもった系での各セグメント B の濃度分布 $\phi_B(x)$ を成分毎に示す。また、Fig.2(b) に Fig.2(a) の $\phi_B(x)$ を各 N の平均濃度で規格化したものを示す。Fig.2(b) より先行研究 [1] と同様に N が小さいほど分子が界面に局在し、 N が大きいほどドメイン中央に局在することが分かる。この傾向は分子量が小さい分子から長い分子に連続的に変化している。

次に、Fig.3 にそれぞれの系でのブロック B の $R_{g,\perp}$ を N に対して示す。分布をもった 2 つの系では単分散より N が小さい分子でも $R_{g,\perp}$ が大きくなった。また、SZ 分布における $R_{g,\perp}$ は、 N が小さいところでは N に依らずほとんど一定で、 N が大きいところでは N が大きい成分ほど $R_{g,\perp}$ が小さくなった。

4. 考察

Fig.2(a) の結果より、本研究で用いた SZ 分布でも先行研究と同様に濃度分布が重合度に依存することが確認できた。また、濃度分布だけでなく分子形態を表す $R_{g,\perp}$ も重合度によって変化することがわかった。Fig.2(b) で示したようにセグメント数が大きいほどセグメント濃度は界面から離れたドメインの中央に局在する。このことから Fig.3 の結果において、分子量分布をもった系においては N が大きくなると $R_{g,\perp}$ が小さくなったと考えられる。また、 N の大きい分子の $R_{g,\perp}$ は同じセグメント数の理想鎖の慣性半径より小さくなるため、バルクの中心で縮んだ状態で存在していると考えられる。

5. 結論

本研究では、対称 ABA 型トリブロック共重合体中の分子形態の分子量分布による影響を理解することを目的に、単分散系、二様分布系、SZ 分布系のマイクロ相分離構造を SCF 計算し、セグメントの濃度分布と慣性半径を評価した。計算結果より先行研究と同様にセグメント濃度分布が N に依存して変化することが確認できた。また、B ブロックの界面に垂直方向の慣性半径の重合度依存性は低かった。濃度分布と合わせて考えると、短いブロックは界面付近で伸ばされ、長いブロックはドメイン中央付近に縮んで局在していると考えられる。

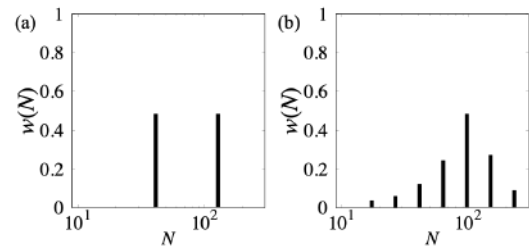


Fig.1 Polymerization degree distributions used in simulations; (a) bidisperse, and (b) SZ distributions. The weight-average polymerization degree $N_w = 100$ is common.

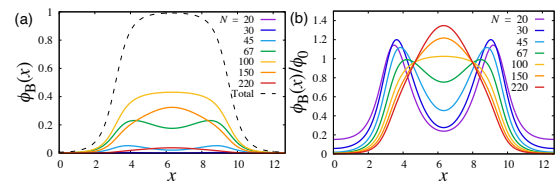


Fig.2 (a) Density distributions of B segment with the SZ distribution. (b) The density distributions normalized by spatial average densities.

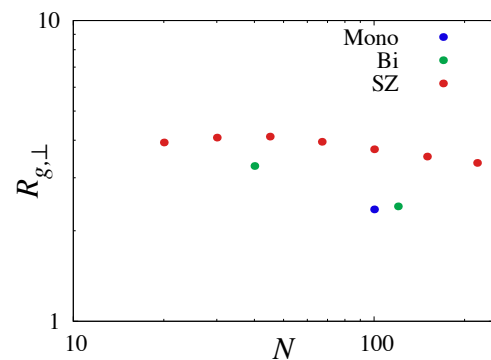


Fig.3 Radius of gyration of B block plotted against the block polymerization N

参考文献

- [1] S.W. Sides and G.H. Fredrickson. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 10, p. 4974, 2004.
- [2] T. Honda and T. Kawakatsu. *Computer Simulations of Nano-Scale Phenomena Based on the Dynamic Density Functional Theories*, p. 461. "Nanostructured Soft Matter", A.V. Zvelindovisy ed. (Springer, 2007).

ポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドの光学顕微鏡観察によるスピノーダルの評価

○鈴木海渡、石田崇人、畝山多加志、増淵雄一、高野敦志、土肥侑也（名大院工）

1.背景

○ポリマーブレンドと相分離

一般に、異種類のポリマーは**混ざり合わない**

ポリマーブレンドの自由エネルギー(Flory-Huggins理論)

$$\frac{F}{N_L k_B T} = \sum_K \frac{1}{N_K} \bar{\phi}_K \ln \bar{\phi}_K + \frac{1}{2} \sum_{KK'} \chi_{KK'} \bar{\phi}_K \bar{\phi}_{K'}$$

混合エントロピーによる自由エネルギー 相互作用エネルギー

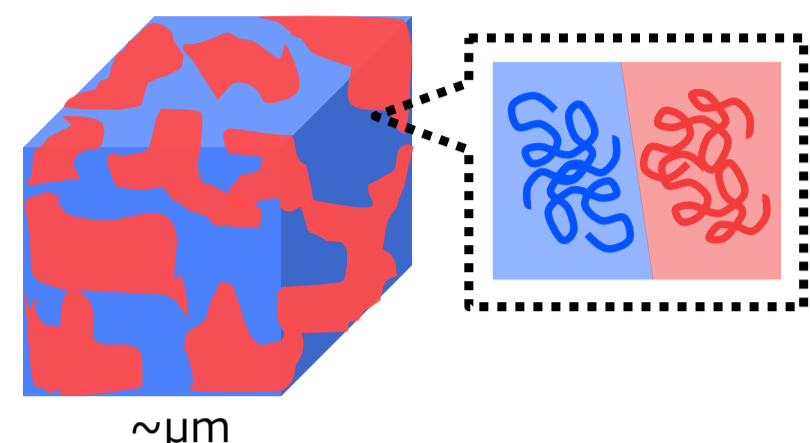


図1. 相分離の模式図

N_L : 格子点の総数、 F : 自由エネルギー、 $\bar{\phi}_K$: 高分子Kの濃度、 N_K : 高分子Kの重合度、 $\chi_{KK'}$: KとK'のセグメント間相互作用パラメータ

N_K が大きいため混合によるエントロピーの利得は小さい

○相分離の観察

相分離

- 準安定状態での相分離
- 不安定状態での相分離 (スピノーダル分解)

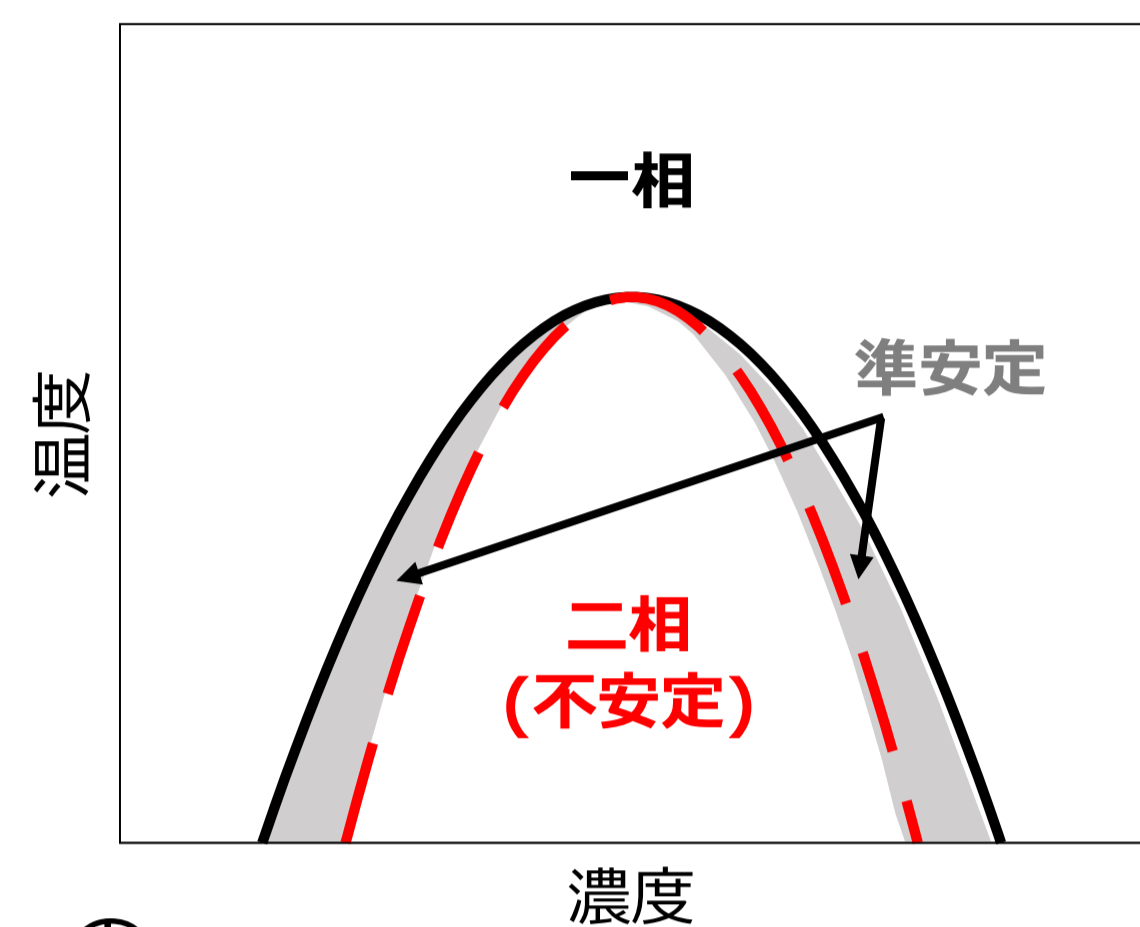


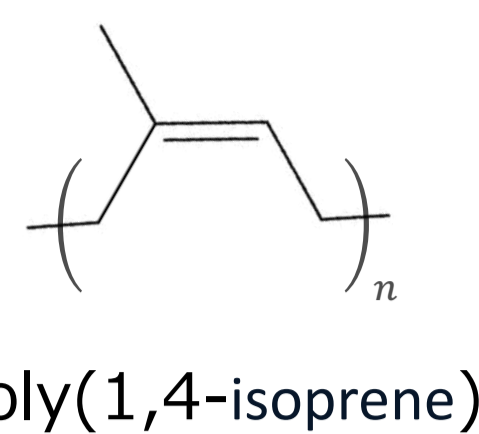
図2. 高分子ブレンドの相図

スピノーダル分解により発展した μm オーダーの相分離構造は**光学顕微鏡で観察可能**

○先行研究

PI(poly(1,4-isoprene))との相溶性

アルキル基の異性構造によって**異なる相溶性**を示す



Poly(4-n-alkylstyrene)^[1]

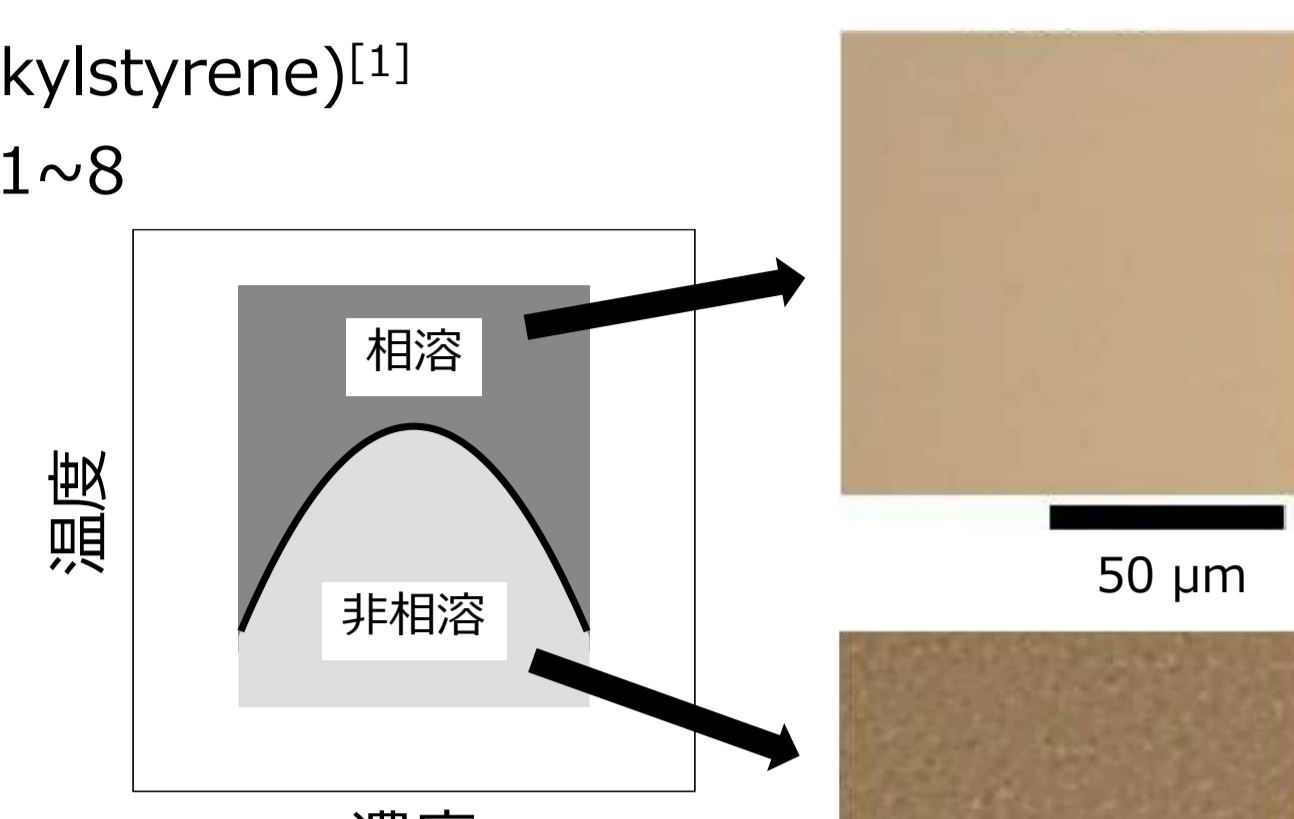
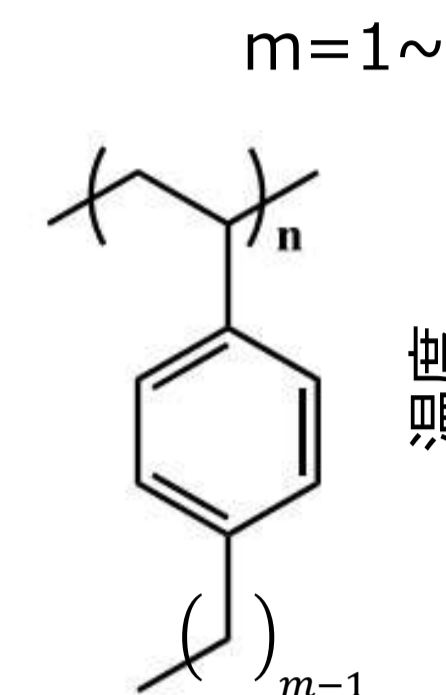


図3. UCSTの相図の模式図

UCST (Upper Critical Solution Temperature)

Poly(4-tert-butylstyrene)^[2]

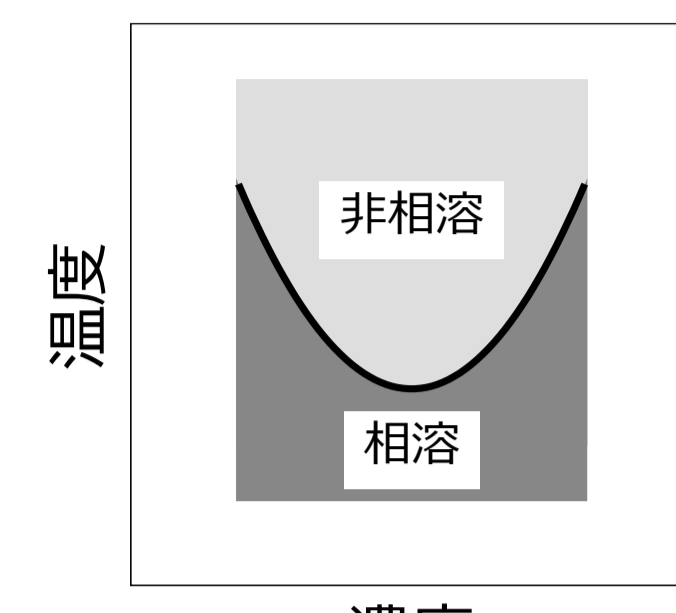
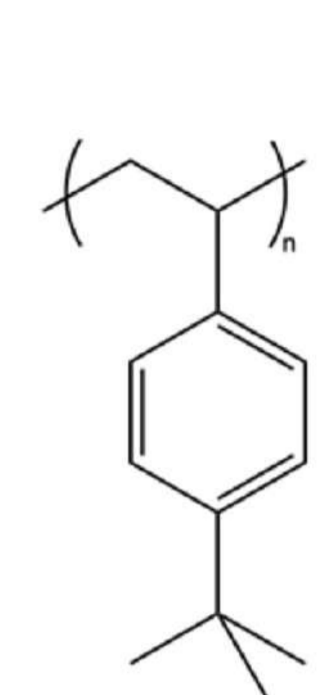


図4. LCSTの相図の模式図

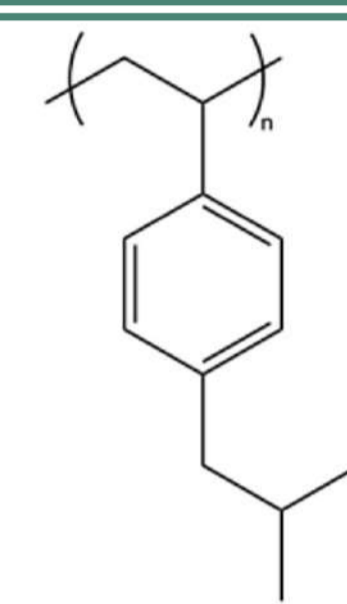
LCST (Lower Critical Solution Temperature)

異性構造でPIとの**相溶性の温度依存性が逆転する**

○目的

スチレンの4位に、適度な分岐を有するアルキル基を持つ場合、**どのような相溶性を示すのか？**

PIとPiBSがどのような相溶性を示すのか調査する



2.実験方法

○試料調整

PI=poly(1,2-&3,4-rich isoprene)^[3]
PiBS^[4]

サンプル作成

トルエンにPIとPiBSを溶解(5 wt.%)
ガラス上に1滴垂らし乾燥
120 °Cで6時間以上真空乾燥
PIの体積分率(ϕ_{PI})= 0.3 ~ 0.9 (0.1ごとに作成)

表1. PIとPiBSの分子特性

	PI	PiBS
$M_w (10^4)^{※1}$	1.03	3.51
$M_w/M_n^{※1}$	1.09	1.02
N_w	151	219
$T_g (°C)^{※2}$	1.3	68.4

N_w : 重合度の重量平均分子量

※1. GPC-MALSで測定

※2. DSCで測定

○顕微鏡観察

顕微鏡 BX53 (OLYMPUS) 20倍レンズ
温度調整装置 LNP96-CSS (LINKAM)
温度プロファイル

- おおよそのスピノーダル温度を測定(~180 °C, 10 °C/min)
- 1で測定した温度から約10度低い温度で1時間待機
- 5 °C温度をあげ1時間待機
- 相分離構造が観察できる温度まで3を繰り返した

○示差走査熱量測定(DSC)測定

DSC Q20 (TA Instruments)
温度プロファイル
1. -50~180 °C, 10 °C/min
窒素雰囲気
2. 1の条件で3回連続測定

3.実験結果①

○顕微鏡での観察結果

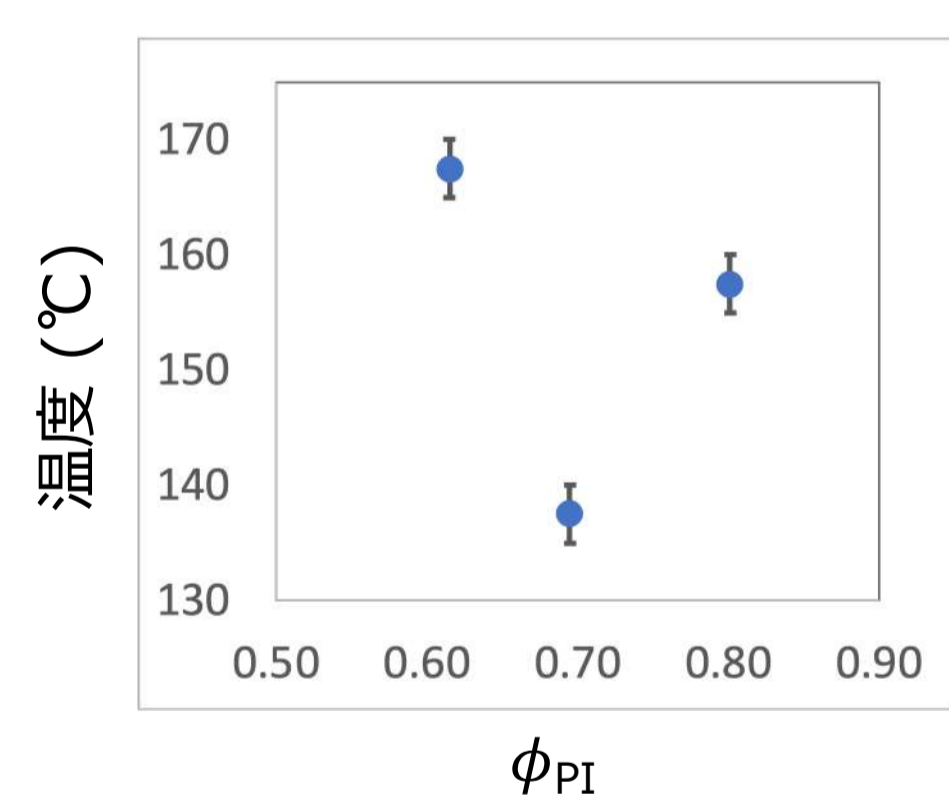


図5. PI/PiBSブレンドの相図

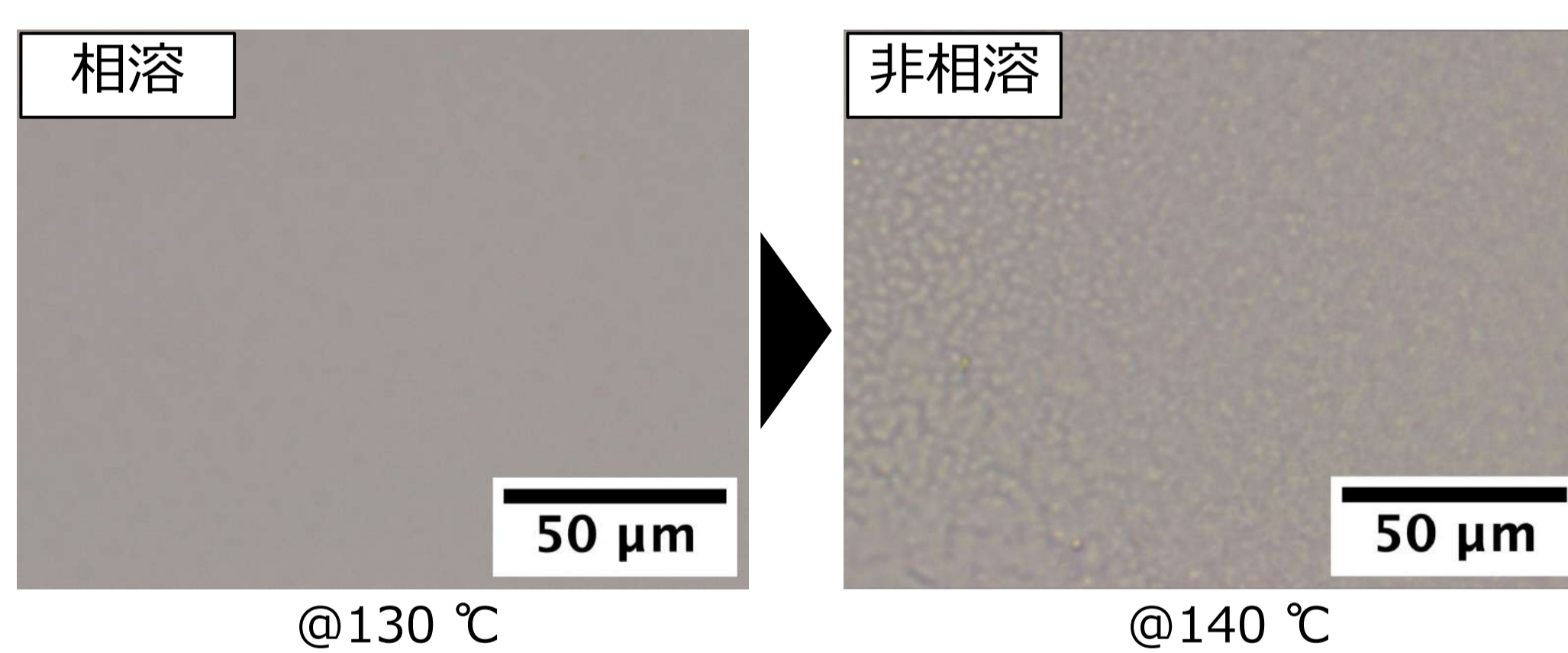


図6. 昇温過程で相分離するPI/PiBSブレンド($\phi_{PI}=0.7$)

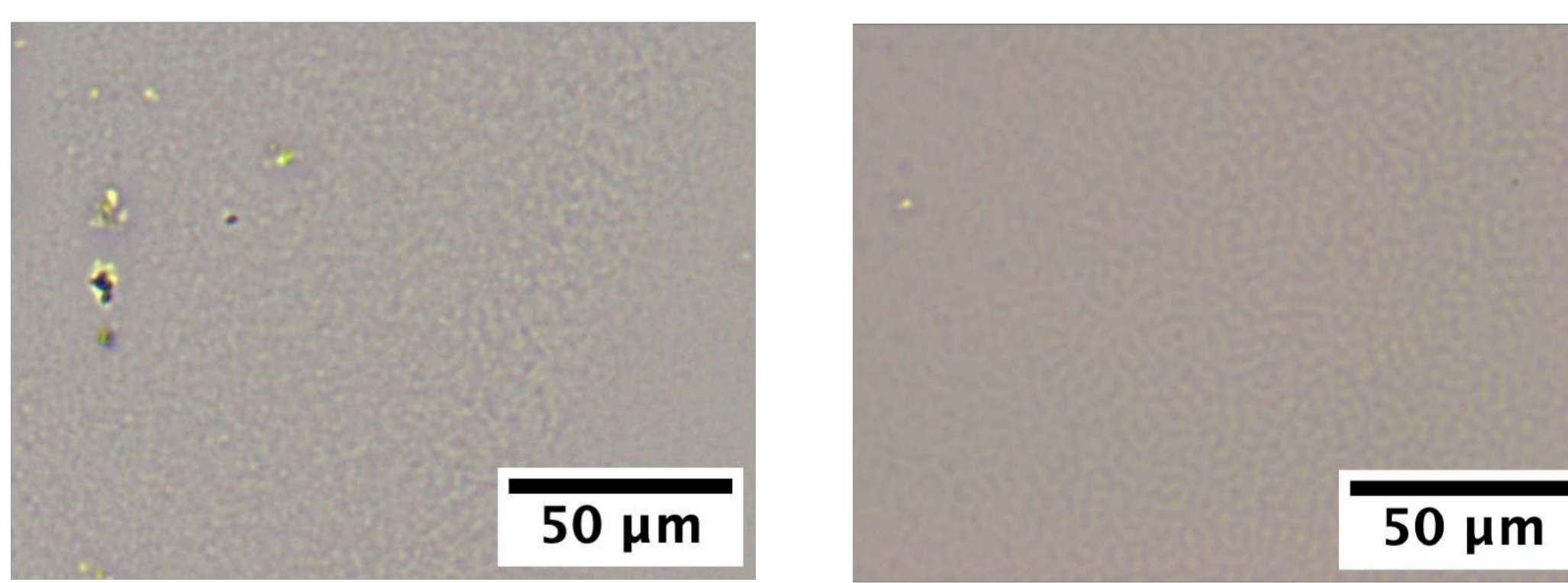


図7. 各体積分率で相分離するPI/PiBSブレンド

- $\phi_{PI} = 0.6, 0.7, 0.8$ で、相分離構造を観察(μm オーダー)
- LCST型の相分離を確認**
- LCSTの谷(臨界点)が $0.7 \leq \phi_{c,PI} \leq 0.8$
Flory-Huggins理論における臨界点
 $\phi_{c,PI} = 0.55$ とずれている

4.実験結果②

○ DSC測定(PI/PiBSブレンドの熱的性質の評価)

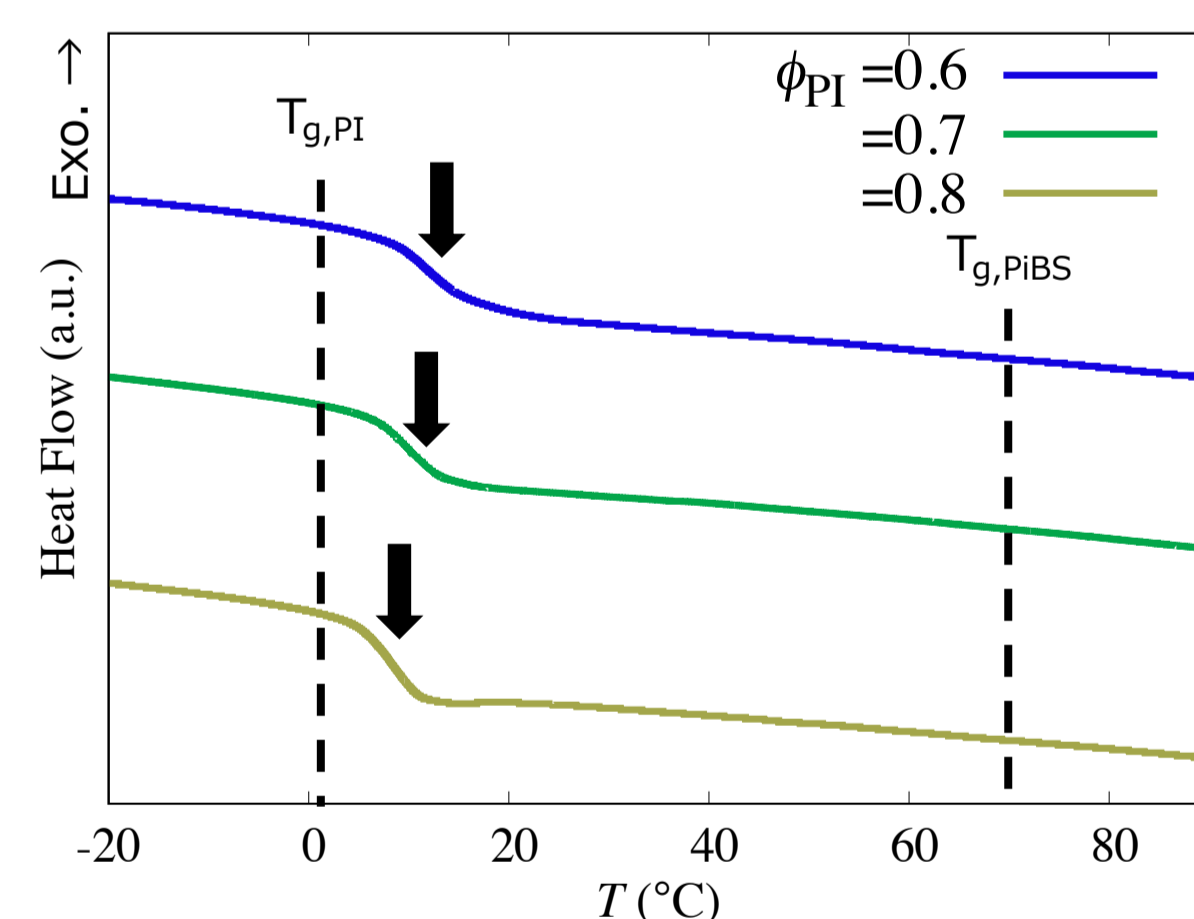


図8. DSC測定の結果

- 見かけの T_g が1つになった
- ブレンド系の T_g はPIやPiBSの T_g の間の値となった
→よく混ざっている
- 今回の測定範囲($\phi_{PI} \geq 0.5$)では ϕ_{PI} が大きくなるほど T_g は低くなった

表2. 各体積分率での T_g

PIの体積分率	$T_g (°C)$
0.49	16.98
0.62	11.38
0.69	9.40
0.80	6.98

5.考察と展望

○PI/PtBSブレンドとの比較

- PIの分子量が10万、PtBSの分子量が30万のブレンドでも相溶性を示すことが知られている^[5]

セグメント長の違い等もあり、単純比較はできないが、PI/PiBSブレンドはPI/PtBSブレンドに比べて相溶性が低い

○PIとPiBSがなぜ混ざるか

PI/PtBSが混ざる理由

- 溶解度パラメータが類似している^[6]
- 局所構造の空間充填性^[2]

PI/PiBSブレンドもPtBSと似ているため同様の理由が考えられる

○今後の展望

- より詳しい相溶性の調査
顕微鏡観察
待機時間の検討
より細かい温度幅での観察
中性子散乱
- 局所構造と相互作用の変化の観察
FT-IR

<参考文献>

[1] S.Matsushima, A.Takano, and Y.Matsushita. J.Polym.Sci.PartB: Polym.Phys. 55 (2017) 1791.

[2] K.Yurekli, and R.Krishnamoorti. J.Polym.Sci.PartB: Polym.Phys. 42 (2004) 3204.

[3] 大友 明日翔 (2019) 「嵩高い官能基を持つポリスチレンとポリイソプレンの相溶性」名古屋大学卒業論文

[4] 山田 紗椰 (2021) 「様々な側鎖アルキル基をもつポリ(アルキルスチレン)類の分子構造とガラス転移温度、粘弾性の関係」名古屋大学卒業論文

[5] H.Watanabe, Q.Chen, and Y.Kawasaki, et al. Macromolecules. 44 (2011) 1570.

[6] C.M.Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook", CRC Press, (2007).

Spinodal decomposition of polymer blends consisting of poly(4-iso-butylstyrene) and polyisoprene with different microstructures studied by optical microscopy

Kaito Suzuki,^{1*} Atsushi Takano,¹ Takato Ishida,¹ Yuya Doi,¹ Takashi Uneyama¹, Yuichi Masubuchi¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan
(suzuki.kaito.z0@s.mail.nagoya-u.ac.jp)

Abstract

When two polymers with different chemical structures are blended, they are generally immiscible and phase-separate. However, some specific pairs of polymers exhibit miscibility at the molecular level. For example, polyisoprene (PI) and some poly(4-alkylstyrene) (P(alkylS)) are miscible depending on temperature [1,2]. Blends of PI with a 1,4-rich microstructure (1,4-PI) and poly(4-*tert*-butylstyrene) (PtBS) exhibit a lower critical solution temperature (LCST) phase behavior [1], while 1,4-PI and poly(4-*n*-alkylstyrene) show an upper critical solution temperature (UCST) phase behavior [2]. From these experimental facts, we suggest that the isomeric structure (i.e., the degree of branching) of alkyl groups on P(alkylS) affects the temperature dependence of the miscibility with PI. In this study, we investigate the miscibility of PI and a moderately-branched P(alkylS), i.e., poly(4-iso-butylstyrene) (PiBS). In addition, the differences in the miscibility of PiBS with 1,4-PI or PI with a 1,2- and 3,4-rich microstructure (1,2-&3,4-PI) (in Figure 1) are discussed.

PiBS and 1,2-&3,4-PI were synthesized by anionic polymerization, while 1,4-PI was purchased from Polymer Source. Their molecular characteristics is summarized in Table 1. We prepared blend samples by mixing PiBS and PI (with either 1,2-&3,4 and 1,4-microstructures) in a given volume fraction Φ and dissolving in toluene (at ca. 5 wt%), followed by solvent casting and annealing at 120 °C under vacuum. Phase behavior of the blend samples was evaluated by optical microscopy (Olympus BX53). The samples were heated to a target temperature and then kept for 60min to observe whether macroscopic phase separation structures are formed. Then the temperature is increased by 5°C and the same procedure was continued.

We have confirmed that both PiBS/1,2-&3,4-PI and PiBS/1,4-PI blends exhibit LCST behavior at some different Φ . The observed spinodal decomposition temperatures are shown in Figure 2. The PiBS/1,4-PI blend exhibits phase behavior in a similar temperature range to the PiBS/1,2-&3,4-PI blend, even though the molecular weights of the component polymers in the former blend are sufficiently higher than those in the latter. This result suggests that the miscibility in PiBS/1,4-PI is higher than that in PiBS/1,2-&3,4-PI. We plan to analyze the effect of microstructural differences in PI on the miscibility with PiBS using such as a group contribution method [3].

Keywords : polymer blend, miscibility, LCST, polyisoprene, optical microscopy

References:

1. K. Yurekli, R. Krishnamoorti, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **42**, 3204 (2004).
2. S. Matsushima, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **55**, 1791 (2017).
3. J. A. Pompose, A. Etxeberria, M. Cortazar, *Macromolecules* **25**, 6909 (1992).

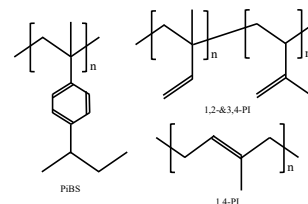


Figure 1. chemical structures of PiBS, 1,2-&3,4-PI and 1,4-PI.

Table 1. Molecular characteristics of the samples

Sample	$M_w^a \times 10^4$	M_w/M_n^b
PiBS-30k	3.51	1.02
PiBS-130k	13.3	1.01
1,2-&3,4-PI	1.03	1.09
1,4-PI	3.35 ^c	1.12

a. GPC-MALS, b. GPC wi-IT PS, c. catalog value

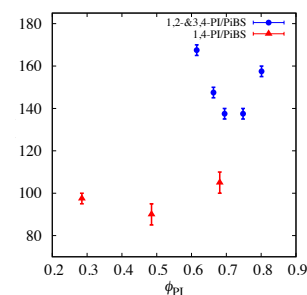


Figure 2. Spinodal decomposition temperatures of blends with PiBS and 1,2-&3,4-PI (●) or 1,4-PI (▲).

Spinodal Decomposition of Polymer Blends Consisting of Poly(4-iso-butylstyrene) and Polyisoprene with Different Microstructures Studied by Optical Microscopy

○ Kaito Suzuki, Atsushi Takano, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama, Yuichi Masubuchi (Nagoya Univ.)

1. Introduction

○ Miscibility of Polymer Blend

In general, polymer blends are **immiscible** due to small mixing entropy.

Some specific pairs of polymers exhibit miscibility.

○ Temperature Dependence of Miscibility

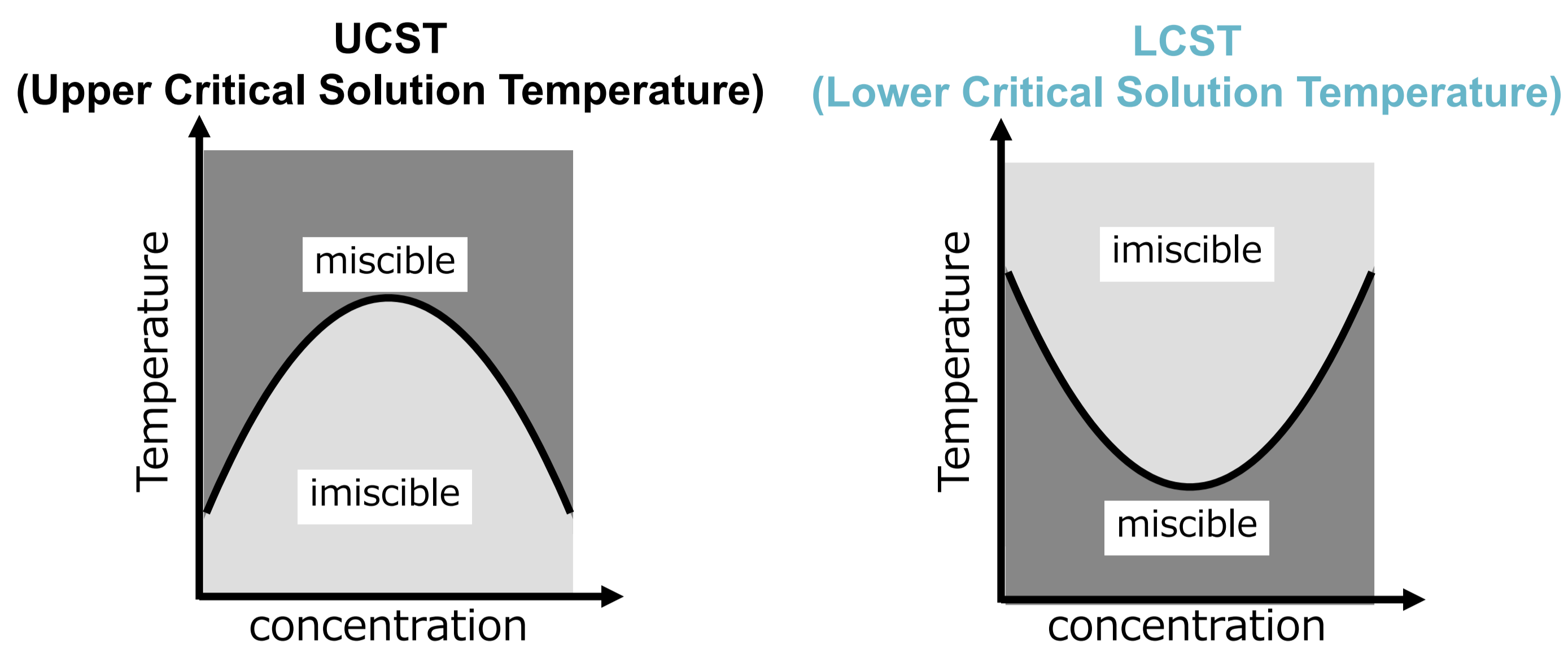
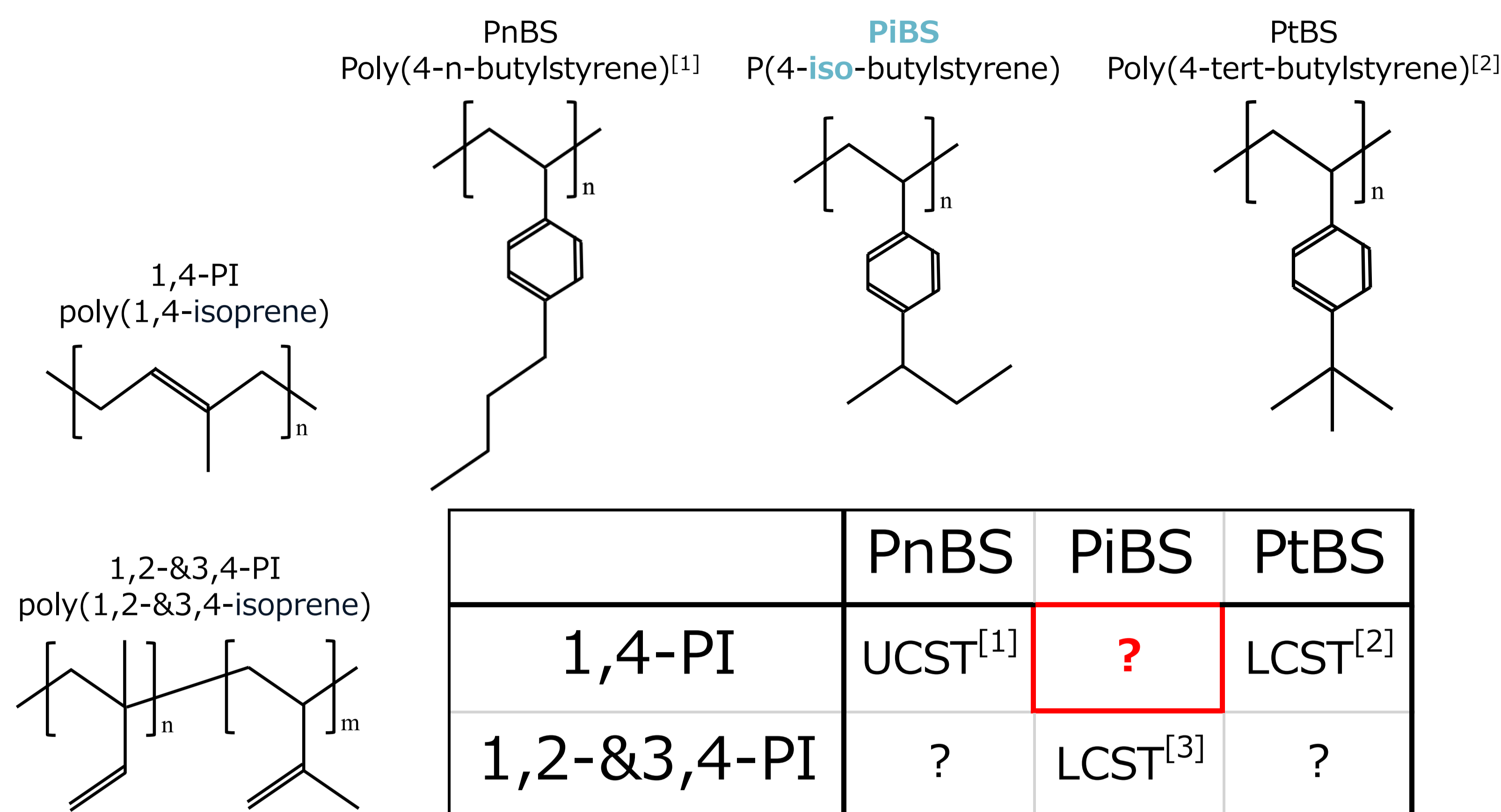


Fig1. Schematic of UCST phase diagram

Fig2. Schematic of LCST phase diagram

○ Miscibility of poly(isoprene) and poly(4-butylstyrene)

Structure of alkyl group strongly affects temperature dependence of miscibility.



Does structure of PI affect temperature dependence of miscibility?

○ Purpose

Investigate **differences** in temperature dependence of miscibility of PiBS/1,4-PI and PiBS/1,2-&3,4-PI

2. Experiments

○ Sample

- 1,2&3,4-PI (anionically synthesized)
- 1,4-PI (polymer source)
- PiBS (anionically synthesized)
- Blends
 - PiBS-30k/1,2-&3,4-PI-10K
 - PiBS-130k/1,4-PI-30K

Table1. Molecular properties of PI&PiBS

Sample	$M_w^a \times 10^4$	M_w/M_n^b
PiBS-30k	3.51	1.02
PiBS-130k	13.3	1.01
1,2-&3,4-PI	1.03	1.09
1,4-PI	3.35 ^c	1.12

a. GPC-MALS, b. GPC with PS standards, c. catalog value

○ Optical Microscopy Observation

- Optical microscopy
BX53 (OLYMPUS)
- Temperature controller
LNP96-CSS (LINKAM)

Temperature protocol

- Keep 1 hour at temperature 10 °C lower than T^*
- Raise temperature by 5 °C and keep for 1 hour
- Repeat (2) until phase-separated structure is observed

T^* : spinodal temperature pre-estimated by continuous temperature change (10°C/min).

3. Results

○ Microscopy Observation

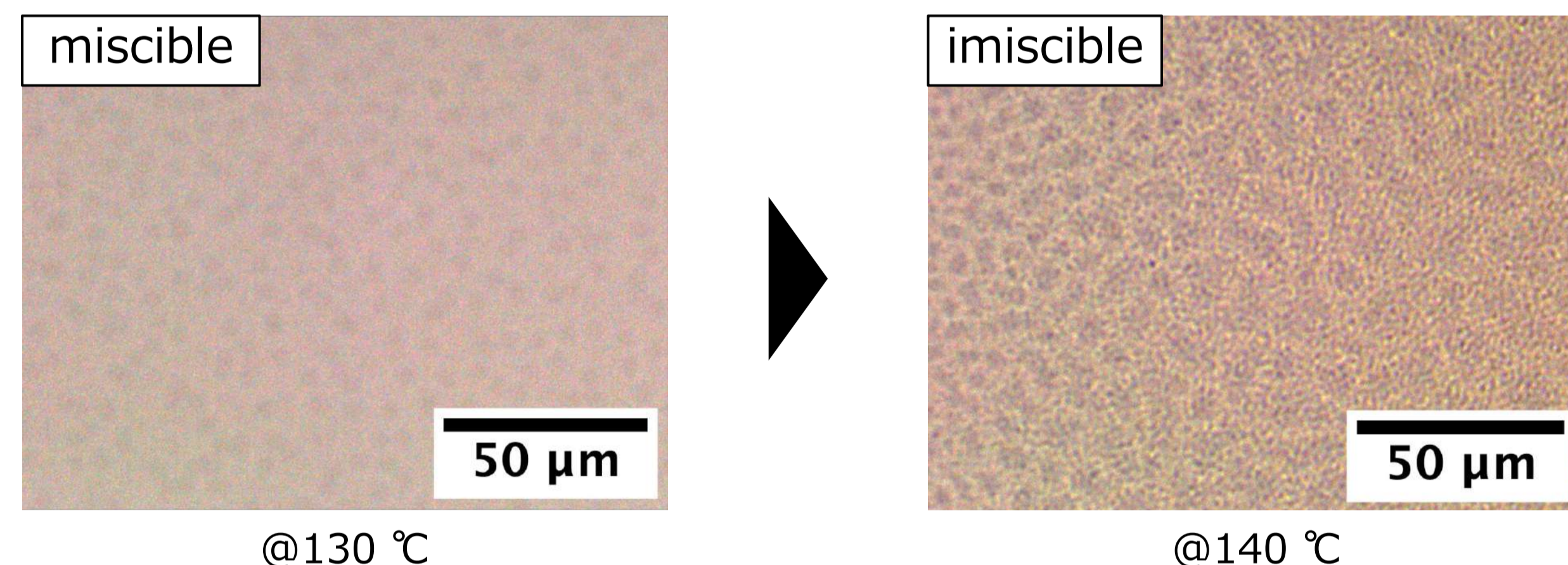


Fig3. 1,4-PI/PiBS phase separation during temperature increase ($\phi_{PI} = 0.29$)

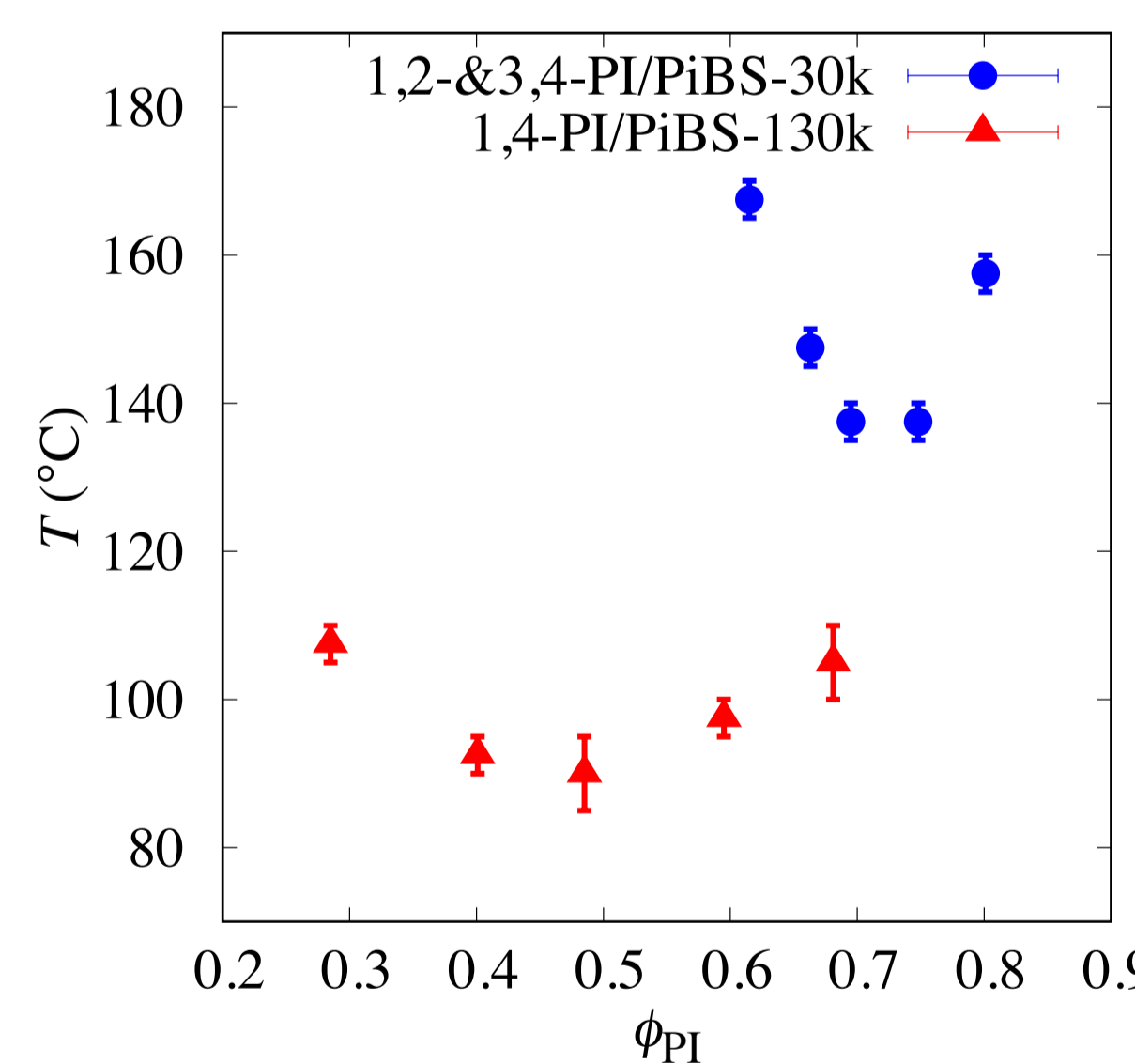


Fig4. Spinodal decomposition temperatures of blends with PiBS and 1,2-&3,4-PI (●) or 1,4-PI (▲).

● PiBS/1,4-PI exhibit LCST-type phase separation.

● PI and PiBS exhibit LCST independent of PI structure.

4. Discussion

○ Inference of Miscibility on Hildebrand Solubility Parameter^[4]

- Empirical indicators of mixing or not
- The closer the value, the easier they are to mix
- Can be calculated by atomic group contribution method

$$\delta_A = \frac{\rho}{m} \sum_i G_i$$

δ_A : Hildebrand solubility parameter of A
 ρ : density, m : molecular weight
 G_i : gravitational constants of groups

Table2. Hildebrand solubility parameter

molecule	PiBS	1,4-PI	1,2-&3,4-PI
$\sum_i G_i$	1287	610	572.4
δ_A ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{mol}^{-1}$)	7.05	8.15	7.78

It is inferred PiBS can be mixed with both PI.

5. Conclusion

PiBS/1,4-PI and PiBS/1,2-&3,4-PI both **exhibited LCST-type phase separation.**

<References>

[1] S.Matsushima, A.Takano, and Y.Matsushita. J.Polym.Sci.PartB : Polym.Phys. 55 (2017) 1791.

[2] K.Yurekli, and R.Krishnamoorti. J.Polym.Sci.PartB : Polym.Phys. 42 (2004) 3204.

[3] K.Suzuki, A.Takano, T.Ishida, T.Uneyama, Y.Masubuchi, and Y.Doi. Tokai Polymer Study group. (2022).

[4] H.Tanaka, Soft Matter Physics of Polymer Systems, baihukan(2013).

SANS 測定によるポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドの χ パラメーターの評価

名大院工 ○鈴木海渡、石田崇人、畝山多加志、増渕雄一、高野敦志、土肥侑也

【緒言】 化学構造の異なる高分子のブレンドの多くは相溶せずに相分離するが、特定の組み合わせでは分子レベルで相溶することが知られている。例えばポリイソプレン(PI)とポリ(4-*n*-アルキルスチレン)(PnAlkylS)は上限臨界相溶温度(UCST)型の相挙動を示す[1]一方で、PI とポリ(4-*t*-ブチルスチレン)(PtBS)は下限臨界相溶温度(LCST)型の相挙動を示す[2]。PnAlkylS と PtBS は、スチレン側鎖のアルキル基の異性構造が異なるだけで、PI との相溶性の温度依存性が反転する。本研究では、ポリアルキルスチレンの側鎖アルキル基の異性構造にさらに着目し、適度な分岐を有するポリ(iso-ブチルスチレン)(PiBS)とPIのブレンドにおける相溶性を評価するために、小角中性子散乱(SANS)測定による Flory-Huggins の相互作用(χ)パラメーターの算出を行った。

【実験】 PiBS($M_w = 1.33 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.01$)はアニオン重合により合成し、重水素化ポリイソプレン(dPI)($M_w = 1.8 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.02$)は Polymer Source から購入した。PiBS と dPI を種々dPIの体積分率(Φ_{dPI})で混合、溶液キャスト、真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下で SANS 測定用組立セルに試料充填した。SANS 測定は東大物性研中性子科学研究施設 SANS-U ビームラインにて、カメラ長 1 m と 8 m、温度 10~80 °Cの範囲で測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 に $\Phi_{dPI} = 0.5$ の PiBS/dPI ブレンドの SANS 測定結果を示す。Fig. 1 より散乱ベクトル $q \leq 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ の低 q 域で、温度上昇に伴い散乱強度 $I(q)$ がわずかに増加した。他の Φ_{dPI} の試料でも同様の傾向を確認した。Fig. 2 に $\Phi_{dPI} = 0.5$ の PiBS/dPI ブレンドの低 q 側の $I(q)$ データの Zimm プロット($1/I(q)$ vs q^2)を示す。 $q \leq 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを直線近似し、切片から $q = 0$ の散乱強度 $I(0)$ を算出した。乱雑位相近似(RPA)を用いると、 $q = 0$ 極限で以下の関係が成り立つ[3]。

$$I(0) = \left(\frac{b_1}{v_1} - \frac{b_2}{v_2} \right)^2 \left(\frac{1}{\Phi_1 N_1 v_1} + \frac{1}{\Phi_2 N_2 v_2} - \frac{2\chi}{\sqrt{v_1 v_2}} \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで Φ_i と N_i はそれぞれ成分 $i (= 1 (\text{PiBS})$ または $2 (\text{dPI}))$ の体積分率と重合度、 b_i と v_i はモノマーあたりの散乱長と体積をそれぞれ表す。各ブレンドの各温度において、 χ 以外の変数が既知であることから、 χ 値が決定可能である。異なる Φ_{dPI} の PiBS/dPI ブレンドの異なる温度における χ を Fig. 3 に示した。PiBS/dPI ブレンドは今回の SANS 測定温度域では、 χ はいずれも負の値を示した。また、 χ は $1/T$ に比例し、温度が上昇すると χ は大きくなることが分かった。この結果は PiBS/dPI 試料が LCST 型の相溶性を示すことを意味する。今後さらに全 q 域における $I(q)$ データの RPA 解析を行い、解析の精度を高める。

【参考文献】

- [1] S. Matsushima, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci., Part B*, **55**, 1791 (2017).
 [2] K. Yurekli, R. Krishnamoorti, *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 3204 (2004).
 [3] P. G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press (1979).

Flory-Huggins Interaction Parameter of Polyisoprene/Poly(4-iso-butylstyrene) Miscibility Blends Evaluated by SANS Measurements
 Kaito Suzuki, Takato Ishida, Takashi Uneyama, Yuichi Masubuchi, Atsushi Takano, and Yuya Doi (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku Aichi 464-8603, Japan)

Tel: +81-52-788-6076, E-mail: suzuki.kaito.z0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

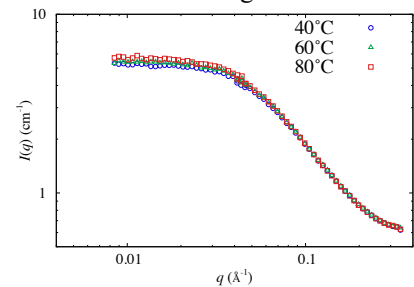


Figure 1. SANS profiles of PiBS/dPI blend with $\Phi_{dPI} = 0.50$ at different temperatures.

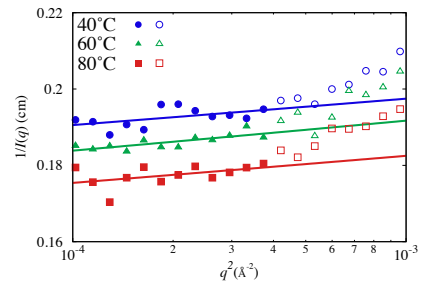


Figure 2. Zimm plots of PiBS/dPI blend with $\Phi_{dPI} = 0.50$ at different temperatures. Solid lines indicate fitting results for data points with $q \leq 0.02 \text{ \AA}^{-1}$.

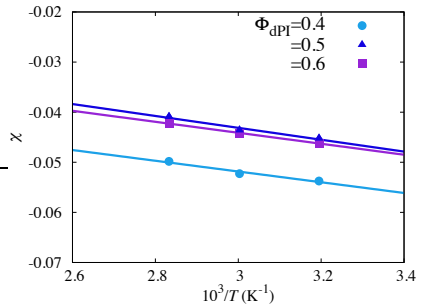


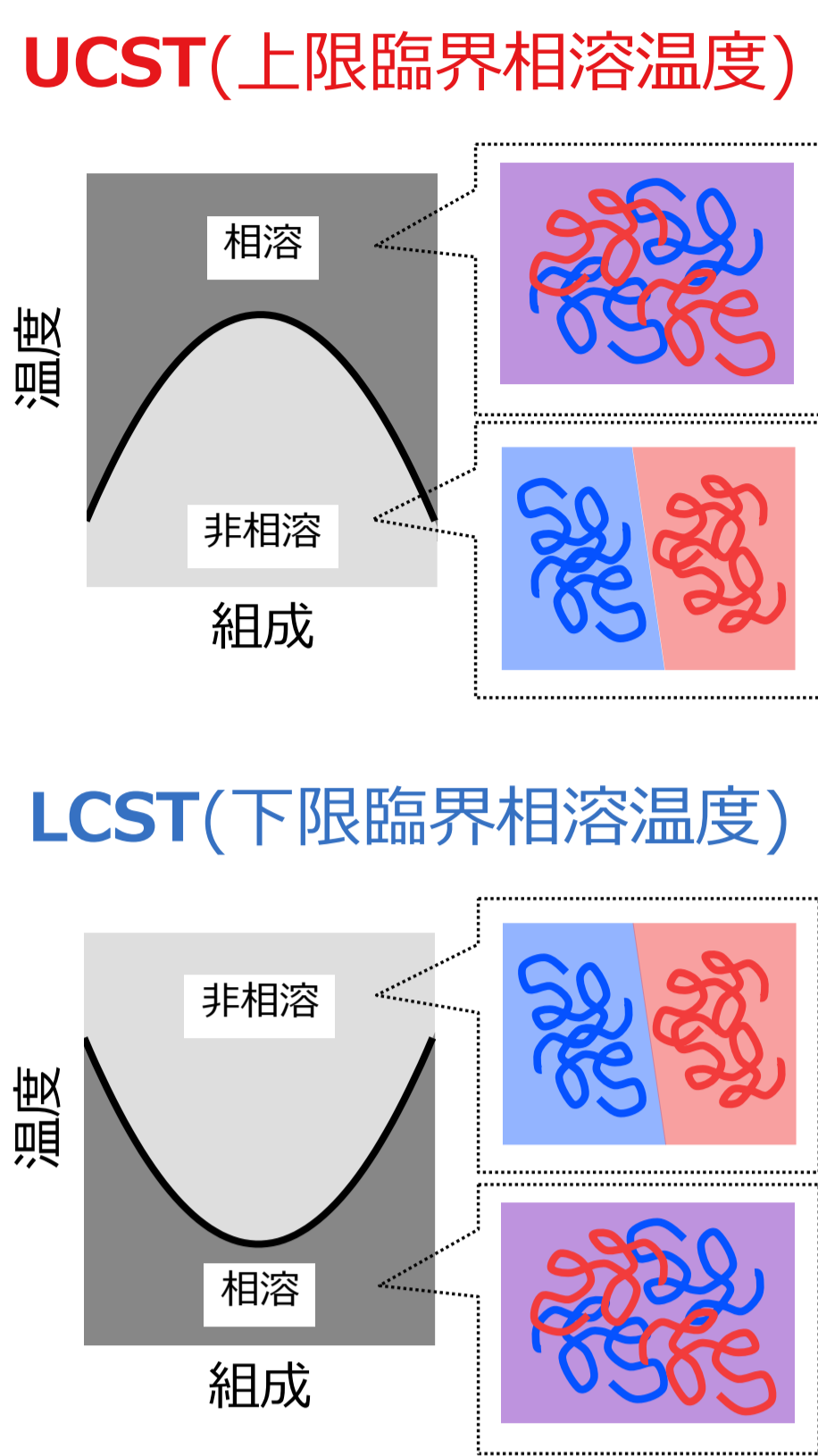
Figure 3. $1/T$ -dependence of χ of PiBS/dPI blends with different Φ_{dPI} estimated from $I(0)$

SANS測定によるポリイソプレン/ポリ(4-iso-ブチルスチレン)相溶性ブレンドのχパラメーターの評価

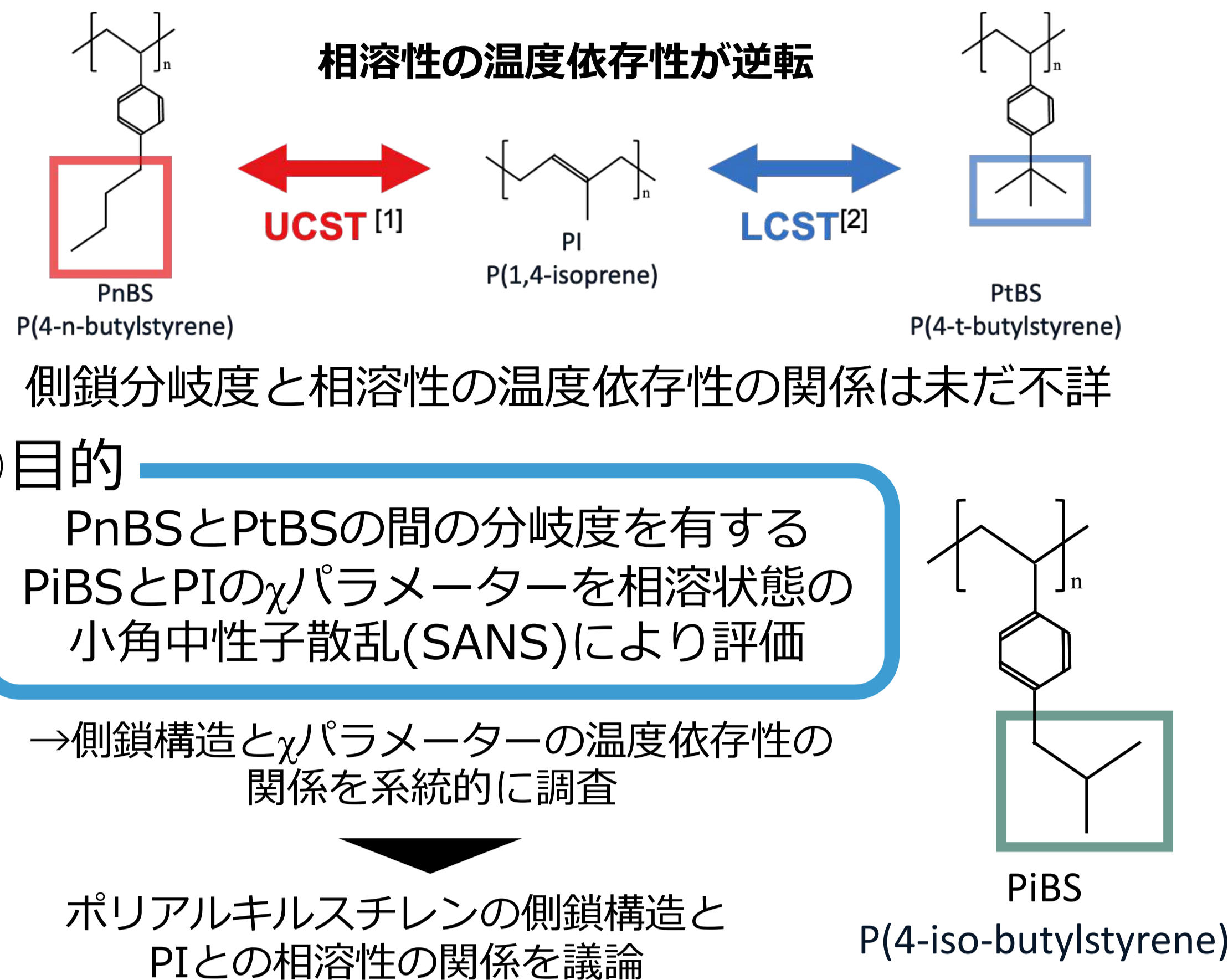
○鈴木海渡、石田崇人、畝山多加志、増淵雄一、高野敦志、土肥侑也（名大院工）

1.背景

○相溶性の温度依存性



○ポリアルキルスチレン類の相溶性



2.実験方法

○試料

- PiBS ※1 $M_w = 1.33 \times 10^5$ ※3, $M_w/M_n = 1.01$ ※4
 - d-PI ※2 $M_w = 1.80 \times 10^4$ ※3, $M_w/M_n = 1.03$ ※4
- ※1: アニオン重合で合成 ※2: Polymer Sourceより購入
 ※3: GPC-MALSで測定 ※4: GPCで測定

○小角中性子散乱(SANS)

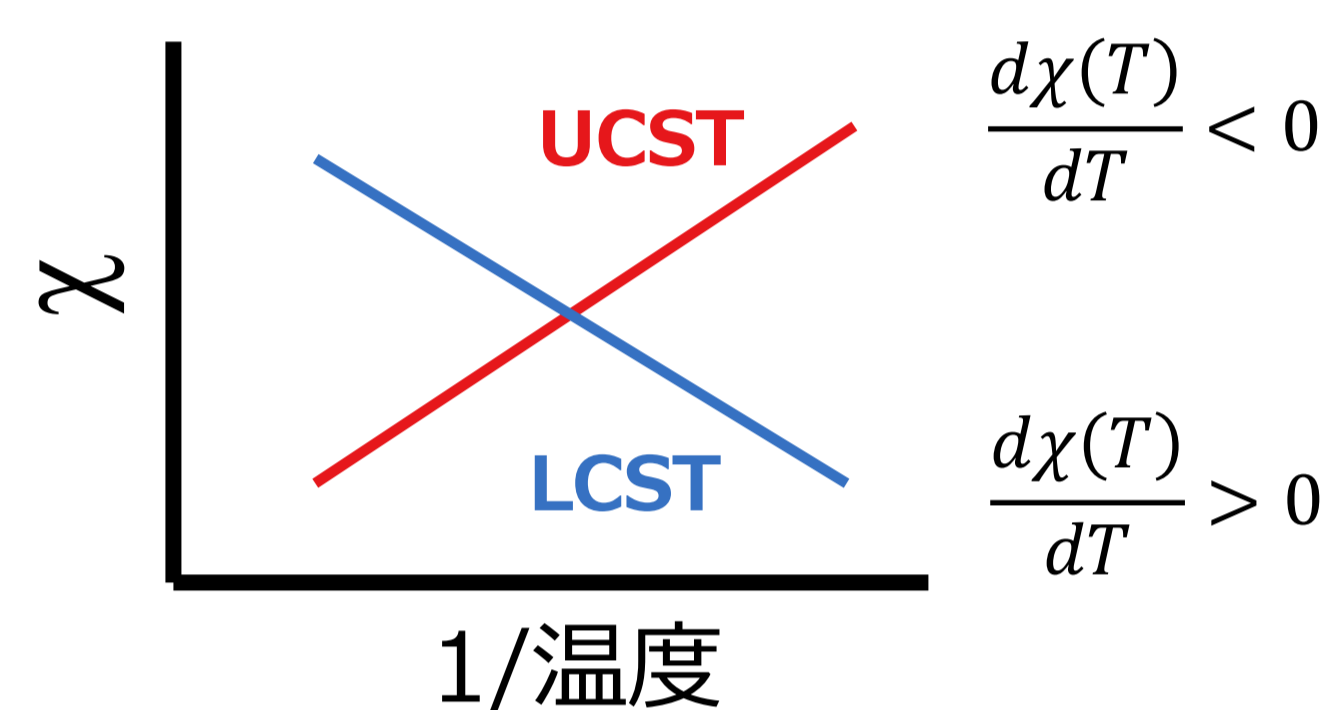
- 測定装置 SANS-U (JRR-3 @茨城県東海村)
- ビーム直径: 10 mm 波長: 0.7 nm
- 測定条件
- d-PIの体積分率 Φ_{dPI} 0.4, 0.5, 0.6 (厚さ 1 mm、内径 12 mm の組立型セルを使用)
- 温度 20~80 °C 10 °C毎に昇温
- 各温度1時間以上置いてから測定
- カメラ長 1 m, 8 m



3.解析方法

○χパラメーター

- 高分子の相互作用の強さ
- 値が大きいほど高分子は混ざりにくい



乱雑位相近似(RPA)によって散乱強度 $I(q)$ から χ を決定できる。

RPA^[3]

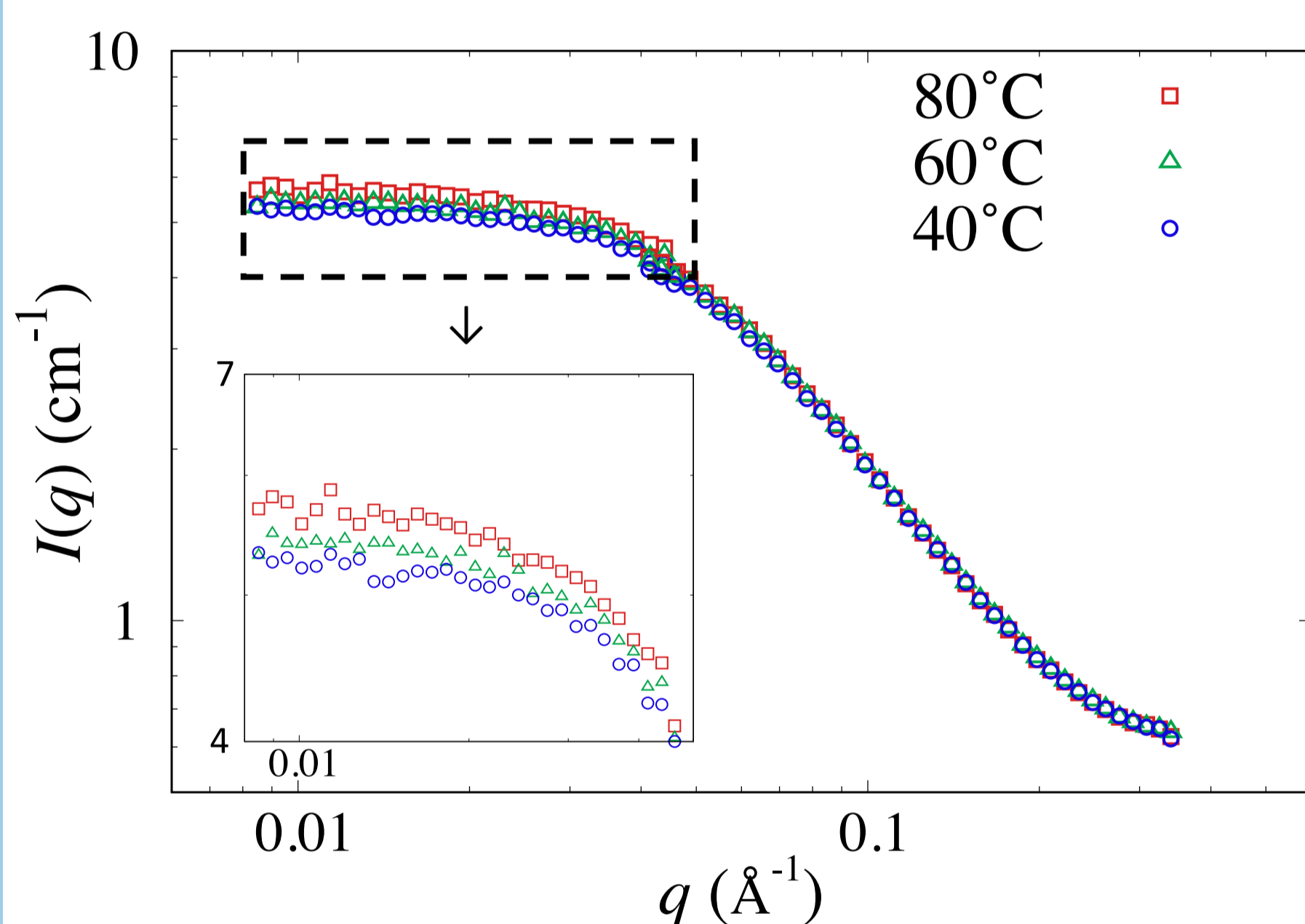
$$I(q) = \left(\frac{b_1}{v_1} - \frac{b_2}{v_2} \right)^2 \left(\frac{1}{\Phi_1 N_1 v_1 P_1(q)} + \frac{1}{\Phi_2 N_2 v_2 P_2(q)} - \frac{2\chi}{\sqrt{v_1 v_2}} \right)^{-1} \dots (1)$$

$$P_i(q) = \frac{1}{x_i^2} (x_i + e^{-x_i} - 1) \quad x = R_{g,i}^2 q^2$$

q : 波数 b_i : 高分子iの散乱能 Φ_i : iの体積分率 $R_{g,i}$: iの回転半径
 $I(q)$: 散乱強度 v_i : iの密度 N_i : iの重合度

4.実験結果と解析

○実験結果



d-PI/PiBSブレンドのSANSプロファイル ($\Phi_{d-PI} = 0.5$)

体積分率に依らず温度上昇に伴い低q側の散乱強度が増加

LCST型の相挙動

○RPAによるχパラメーターの算出

Zimmプロット^[4]

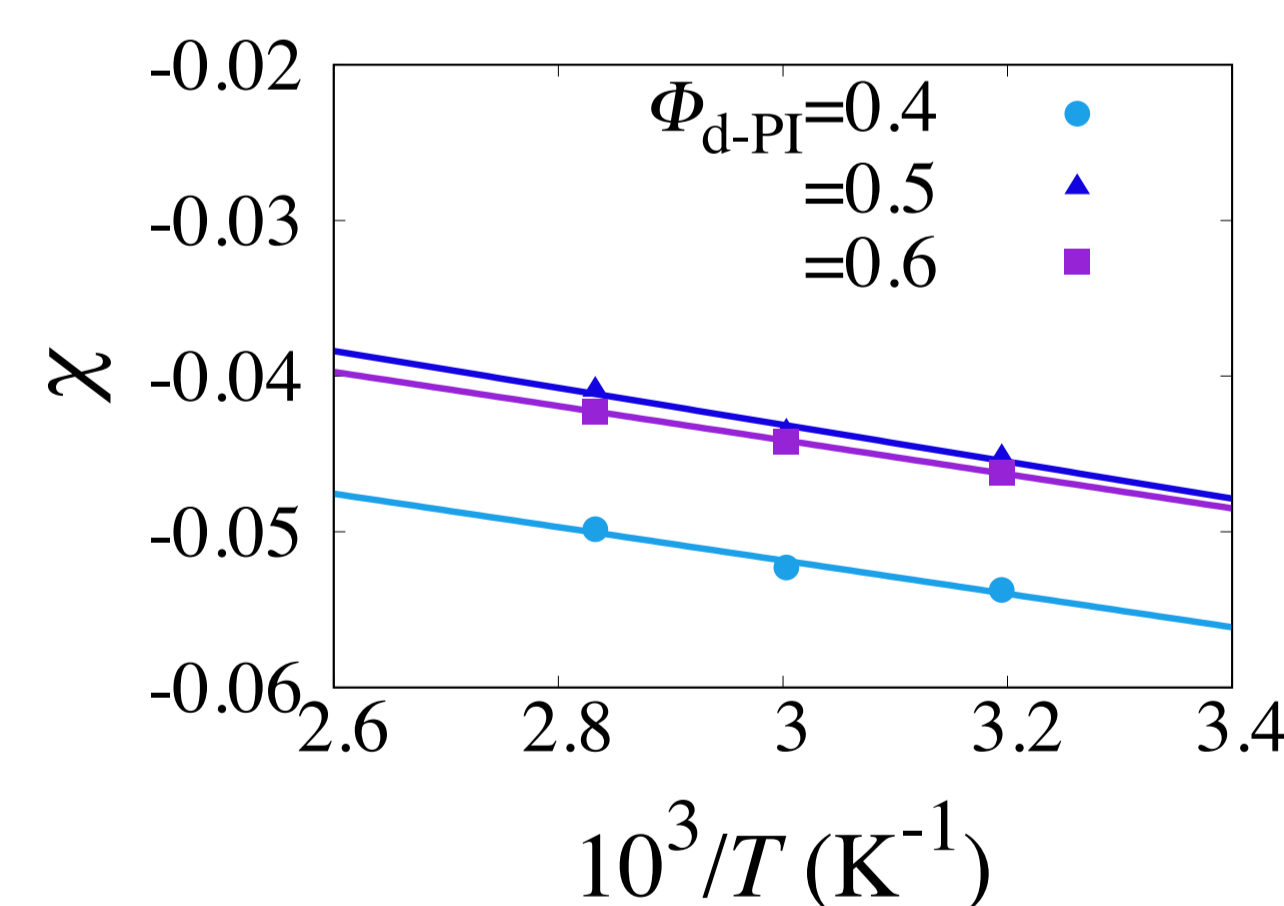
切片から $I(0)$ が求まる

$$\frac{1}{I(q)} \approx \frac{\xi^2}{I(0)} q^2 + \frac{1}{I(0)} \quad \xi: \text{相関長}$$

(at $q^2 \cdot \xi^2 \ll 1$)

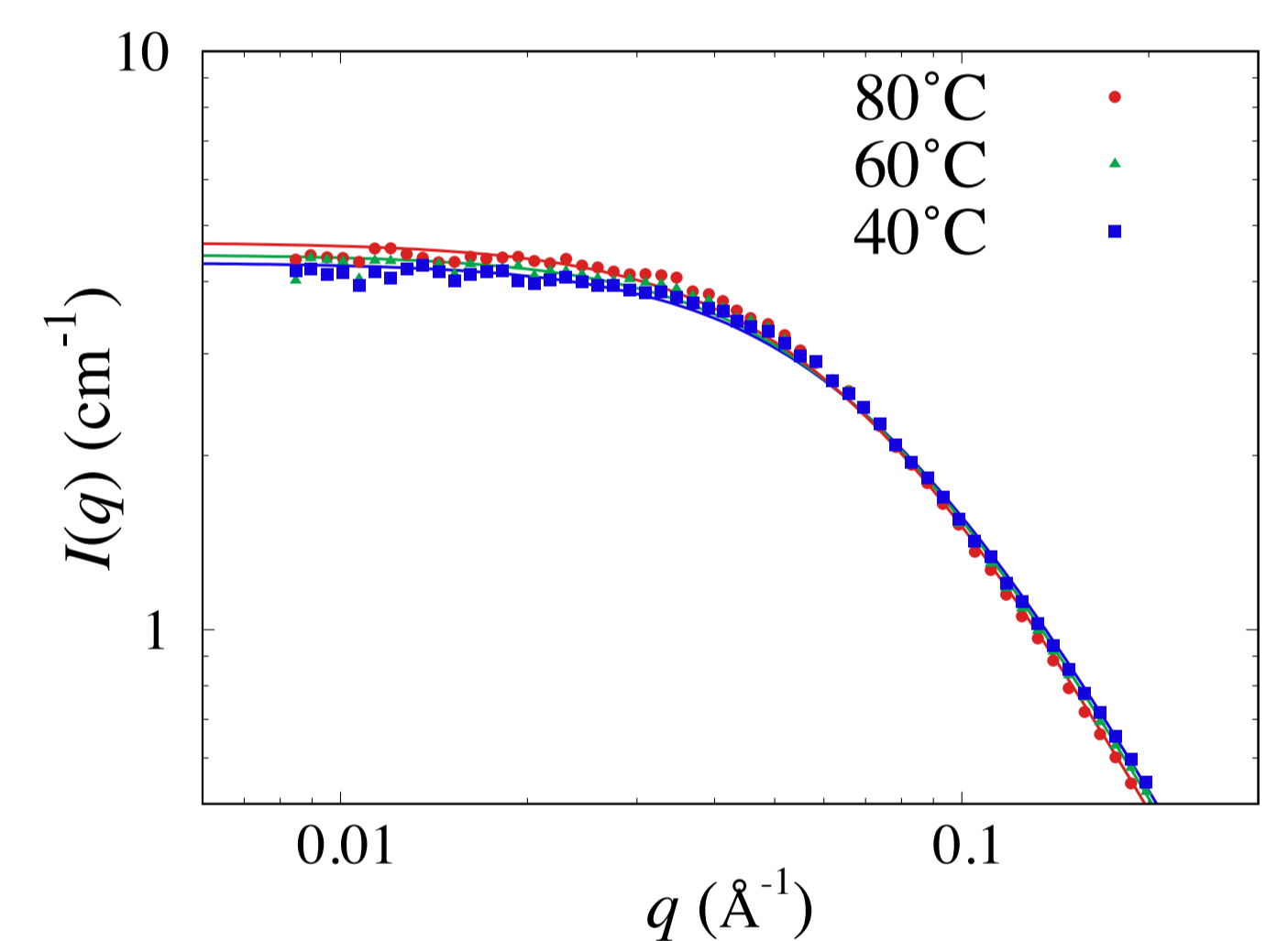
式(1)に $q=0$ を代入し、 $I(0)$ にZimmプロットによって求めた $I(0)$ を用いて χ を算出

χの温度依存性



- 温度が高くなると χ は減少
- χ パラメーターは負の値
- 体積分率によって χ パラメーターが異なる

○RPAによる $I(q)$ のフィット

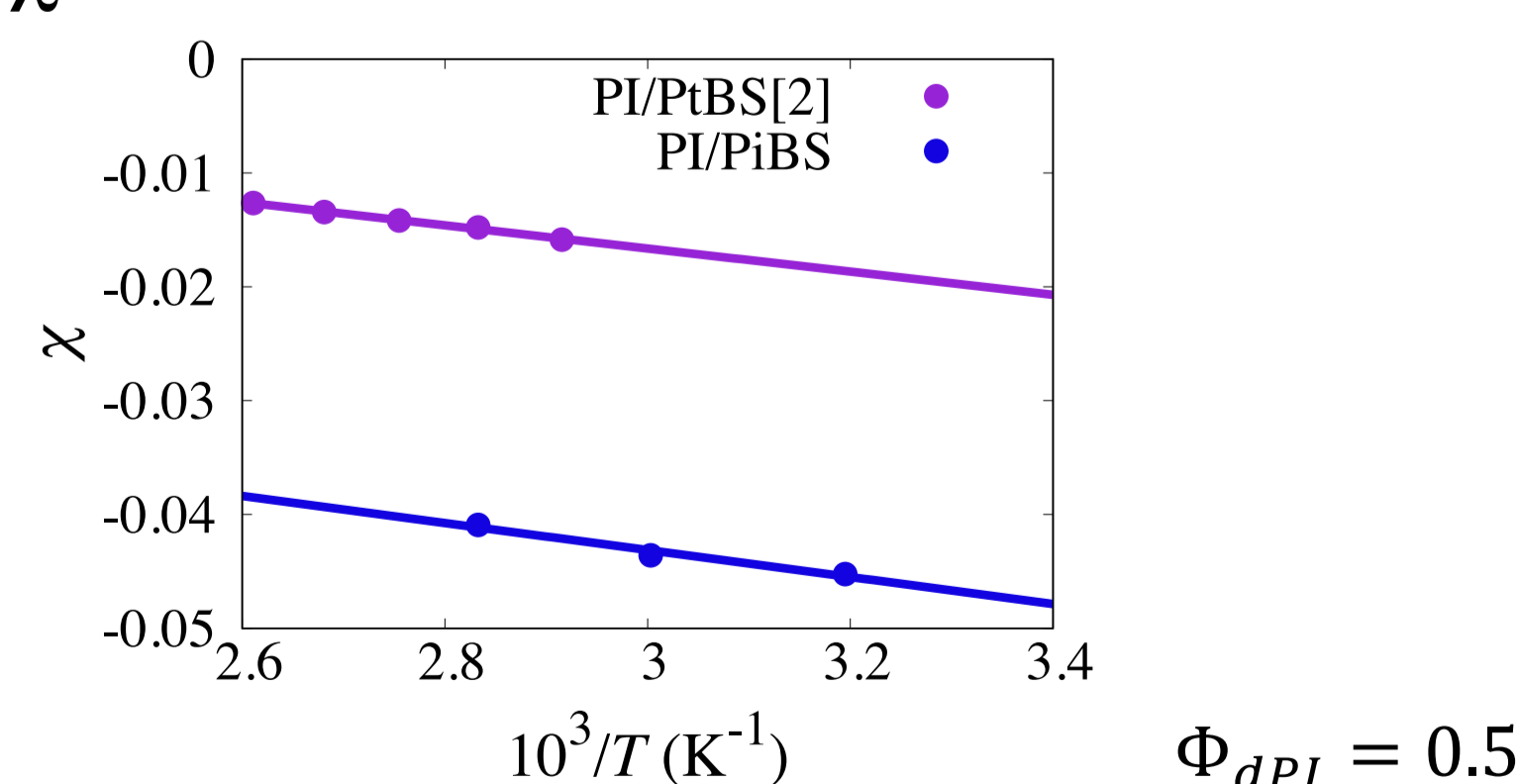


$q=0$ のRPA解析から求めた χ を用いて全 q 域の散乱強度 $I(q)$ を表現できた

データと解析の信頼性が担保

5.考察

○χパラメーターの温度依存性



χ が $\chi = A/T + B$ であると仮定した時のA

PI/PtBS^[2]: -1.0×10^{-2} (K) PI/PiBS: -1.2×10^{-2} (K)



PI/PtBSとPI/PiBSはLCSTを示し、 χ の温度変化に対する割合は同程度である

χの温度依存性には分岐の有無が重要?

6.結論

PI/PiBSの各温度でのχパラメーターをSANS測定とRPA解析より算出した。
 PI/PiBSのχの1/Tに対する変化の割合はPI/PtBSの変化の割合と同程度であった。

謝辞 JRR-3 SANS-Uにて実験をサポートしていただいた眞弓皓一准教授、小田達郎助教授に感謝申し上げます。

<参考文献>

[1] S.Matsushima, A.Takano, and Y.Matsushita. J.Polym.Sci.PartB: Polym.Phys. 55 (2017) 1791. [2] K.Yurekli, and R.Krishnamoorti. J.Polym.Sci.PartB: Polym.Phys. 42 (2004) 3204.
 [3] P. G. de Gennes, Scaling Concept in Polymer Physics, Cornell Univ. Press (1979). [4] Higgins, J. S.; Benoit, H., Clarendon Press: Oxford, UK(1994).

ポリ(4-iso-プロピルスチレン)、ポリ(4-iso-ブチルスチレン)、ポリ(4-tert-ブチルスチレン)とポリイソプレンの2元ブレンドの相溶性の温度依存性の比較

(名大院工) ○鈴木 海渡・石田崇人・畝山多加志・増渕雄一・高野敦志・土肥侑也

【緒言】 化学構造の異なる高分子のブレンドの多くは相溶せず相分離するが、特定の高分子の組合せでは相溶する。ポリスチレン 4 位に種々のアルキル基が結合したポリアルキルスチレン(PAlkylS)は、ポリイソプレン(PI)と広い温度範囲で相溶性を示すが、その温度依存性がアルキル基の異性構造に依存する[1-3]。私たちはこれまで、適度な分岐度を有するポリ(4-iso-ブチルスチレン)(PiBS)と PI のブレンドの相溶性を評価してきた[3]。本研究ではその発展として、ポリ(4-iso-プロピルスチレン)(PiPS)と PI のブレンドの相溶性を評価し、その他の PI/PAlkylS ブレンドと比較する。

【実験】 PiPS($M_w=1.78 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.02$)と PiBS($M_w=1.33 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.01$)はアニオン重合により合成し、ポリイソプレン(PI)($M_w=3.35 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.12$)は Polymer Source から購入した。PiPS と PI を種々PI の体積分率(Φ_{PI})で混合し、カバーガラス上に溶液キャスト、真空乾燥し、温度調節機能(LNP96-CSS:LINKAM)付き光学顕微鏡(BX53:OLYMPUS)(以降、OM)で温度 70~120 °Cの範囲で 5°C/h で昇温しながら試料を観察した。

【結果と考察】 Fig.1 に、 $\Phi_{PI}=0.3$ の OM 観察結果を示す。PI/PiBS ブレンドでは、下限臨界相溶(LCST)型の挙動が観察できたのに対し、PI/PiPS ブレンドでは温度変化に伴う相状態の変化は観察されなかった。PI と PiPS の相溶性が高い、または屈折率が同程度であることが原因と考えられる。今後、小角中性子散乱により PI と PiPS の相互作用パラメータを算出し、その他の PI/PAlkylS ブレンドの相互作用パラメータと比較する。

【参考文献】

- [1] S. Matsushima, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci.: Part B*, **55**, 1791 (2017).
- [2] K. Yurekli, R. Krishnamoorti, *J. Polym. Sci.: Part B*, **42**, 3204 (2004).
- [3] 鈴木海渡,石田崇人,畝山多加志,増渕雄一,高野敦志,土肥侑也, 高分子学会年次大会予稿集 **72**, 2Pa045 (2023).

○すずき かいと・いしだ たかと・うねやま たかし・ますぶち ゆういち・たかの あつし・どい ゆうや

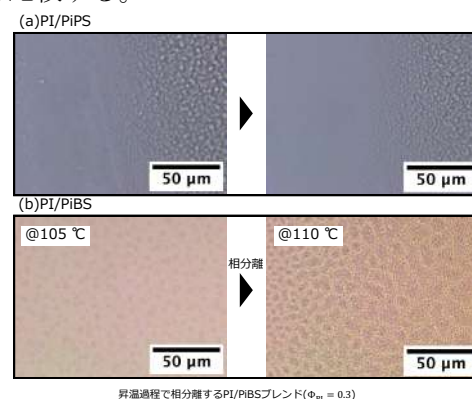


Fig. 1 OM images of (a) PI/PiPS and (b) PI/PiBS blends at different temperatures under heating.

STEM-EELS observation of phase separation behavior of miscible Polyisoprene/Poly(alkylstyrene) blends

Kaito Suzuki,^{1*} Atsushi Takano,¹ Shigeo Arai,² Shunsuke Muto,^{1,2} Takato Ishida,¹

Yuya Doi,¹ Takashi Uneyama,¹ and Yuichi Masubuchi¹

¹Graduate School of Engineering and ²Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

*E-mail: suzuki.kaito.z0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

Abstract

When two polymers with different chemical structures are blended, they are generally immiscible and phase-separated at a micrometer scale. However, some specific combinations of polymer pairs exhibit a phase transition between disordered and phase separated states. The phase transition behavior in real space has been observed at the mesoscale (10^{-6} m \sim), but not at the molecular scale (i.e., nanoscale ($\sim 10^{-8}$ m)). Transmission electron microscope (TEM) has been used as a technique for direct observation of the nanoscale phase structure, but there are some difficulties (i.e., staining, temperature control in TEM, electron and thermal damage, etc.). In this study, we applied the stain-free observation method of polymer blends using an ultra-high-voltage scanning transmission electron microscope (STEM) [1] and attempted to directly observe the phase separation behavior of nanoscale polymer blends *in-situ* in real space.

A UCST-Type miscible polymer blend, composed of 1,4-polyisoprene (PI) and poly(4-*n*-ethylstyrene) (PnES) [2], was used in the experiments. PnES ($M_w = 58.1$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.02$) was synthesized by anionic polymerization, while PI ($M_w = 33.5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.12$, 1,4-content = 88%) was purchased from Polymer Source Inc. We prepared blend samples by mixing PnES and PI in benzene with the PI volume fraction (Φ_{PI}) at 50%. Then the solution was dropped onto a $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ silicon nitride film TEM window (EM Japan), and annealed at 140°C under a vacuum. The STEM image and EELS spectra were taken by TEM-1000K RS (JEOL) equipped with GIF Quantum (Gatan) energy filter for electron energy loss spectroscopy (EELS). Observations were made every 5 minutes while increasing the temperature from 100°C to 250°C .

Figure 1 shows TEM images of the PI/PnES blend observed at (a) 100°C and (b) 250°C . It was confirmed by EELS analysis that the darkest areas are the PnES phase, while the medium dark areas are the PI phase (data not shown). Fig.1(a) shows that the relatively large droplet with a size of a few μm has a phase-separated structure with the PnES phase in the center and the PI phase on the rim. For droplets smaller than $1 \mu\text{m}$, a light-colored, apparently one-phase structure was observed. As the temperature was increased, the contrast between PI/PnES weakened, as shown in Fig.1(b), suggesting that the two components were approaching miscible. In the presentation, time-evolution of phase separation structures will be shown and discussed.

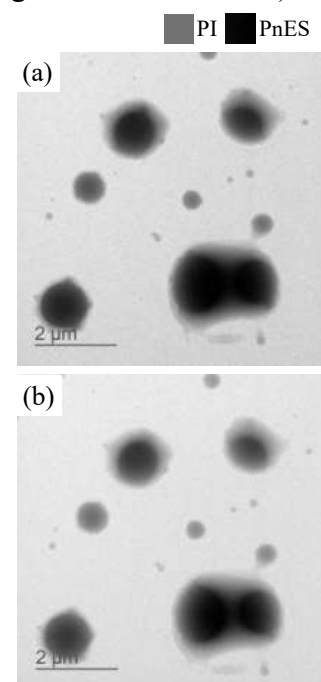


Figure 1. STEM images of PI/PnES blend observed at (a) 100°C and (b) 250°C .

Keywords: polymer blend, STEM, miscibility, polyisoprene, poly(alkylstyrene)

References

1. H. Umemoto, S. Arai, H. Otake, and S. Muto, *Polym. J.*, **55**, 997 (2023).
2. S. Matsushima, A. Takano, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **55**, 1791 (2017).

STEM-EELS observation of phase separation behavior of miscible Polyisoprene/Poly(alkylstyrene) blends

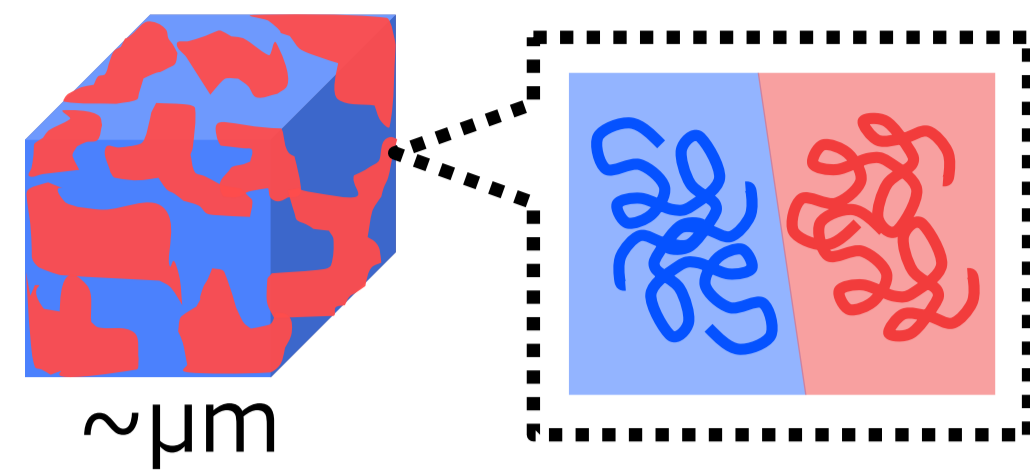
○Kaito Suzuki, Atsushi Takano, Shigeo Arai, Shunsuke Muto, Takato Ishida, Yuya Doi, Takashi Uneyama, Yuichi Masubuchi (Nagoya Univ.)

1. Introduction

○Miscibility of Polymer Blend

Polymer blends are generally **immiscible**.
→ phase separation in μm order

Some specific pairs of polymers are easily miscible.
→Phase transition occurs due to temperature change.



○Evaluation methods for phase separation of polymer blends

	Optical Microscopy (OM)	Light Scattering (LS)	Transmission Electron Microscope(TEM)	Small Angle Scattering (SAXS/SANS)
phase separation structures	Good	Good	Good	Good
phase transition dynamics	Good	Good	Bad	Good
cons	Difference of refractive index		• Electron and thermal damage • staining	Scattering length density difference

- All observations **require contrast to identify polymer species**.
- **Phase transition dynamics** at nanoscale in real space has not been studied in detail.

○Observation of phase separated structure at nanoscale in real space by high-voltage TEM^[1]

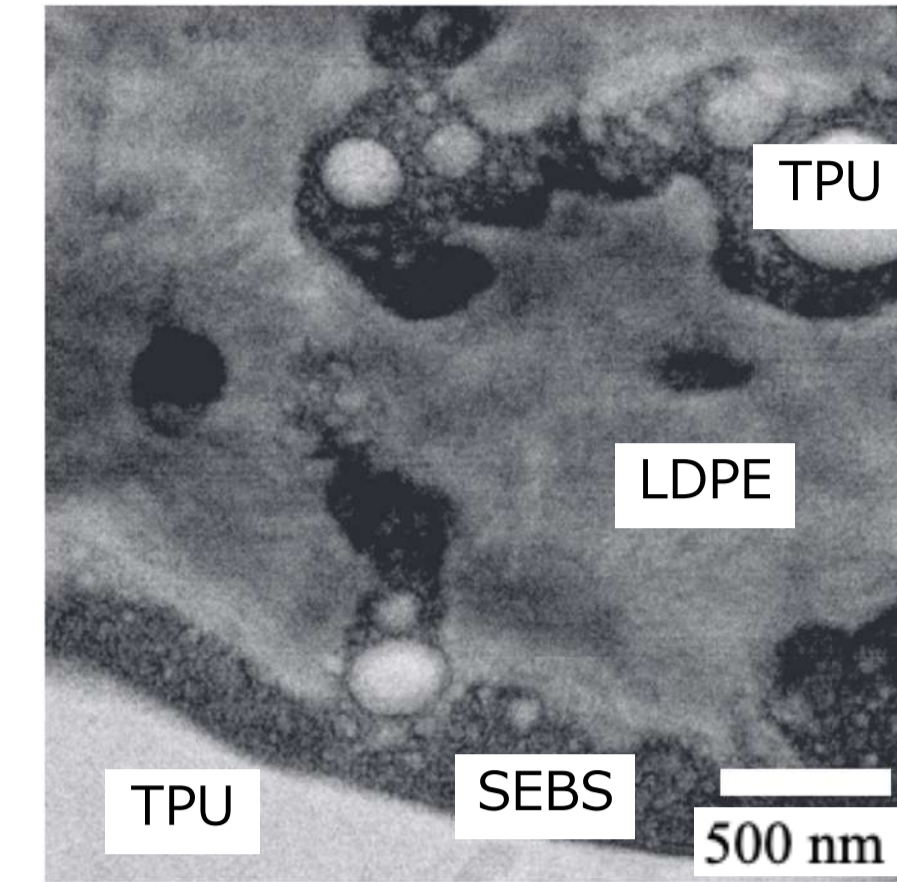


Fig1. TEM images of Phase separation

- Stain-free
 - Nanoscale structure
 - Real space
 - Low sample damage
- (Long time observation)

Can phase transition dynamics be observed ***in-situ*** in **real space** with TEM **without additional sample treatments?**

○**Purpose** Observing phase transition(dissolution) dynamics in polymer blends *in-situ* by STEM-EELS measurements.

2. Experiments

○Sample

Poly(isoprene)(PI) (polymer source)

Poly(styrene)(PS) (Shodex)

Poly(4-n-butylstyrene)(PnES) (anionically synthesized)

- Blends ϕ_{PI} : Volume fraction of PI

PI-10k/PS-6K($\phi_{PI}=0.5$) (UCST^[2])

PI-30k/PnES-5K($\phi_{PI}=0.5$) (UCST^[3])

UCST(Upper Critical Solution Temperature)

→Phase dissolution occurs when phase-separated samples are heated.

Samples were prepared by dropping dilute solution(1 wt%) of blend onto TEM grid(EM Japan).

Table1. Molecular properties of PI, PS & PnES

Sample	$M_w^a \times 10^3$	M_w/M_n^b
PI-10K	9.5 ^c	1.06 ^c
PI-30K	33.5	1.12
PS	6.32	1.03
PnES	5.11 ^c	1.03 ^c

a. GPC-MALS, b. GPC with PS standards, c. catalog value

○TEM Observation^[1]

- TEM(IMaSS, Nagoya University)
TEM-1000K RS (JEOL)
1000 kV
- electron energy loss spectra(EELS)
GIF Quantum (Gatan)

Temperature protocol

- (1). Keep 5 min at temperature 50 °C
- (2). Raise temperature by 50 °C and keep for 5 min
- (3). Repeat (2) until the temperature reaches 250°C.
- (4). Keep 1 hour at 250 °C

3. Results(TEM, EELS) & Discussion

○TEM image(Fig2:PI/PS, Fig3:PI/PnES)

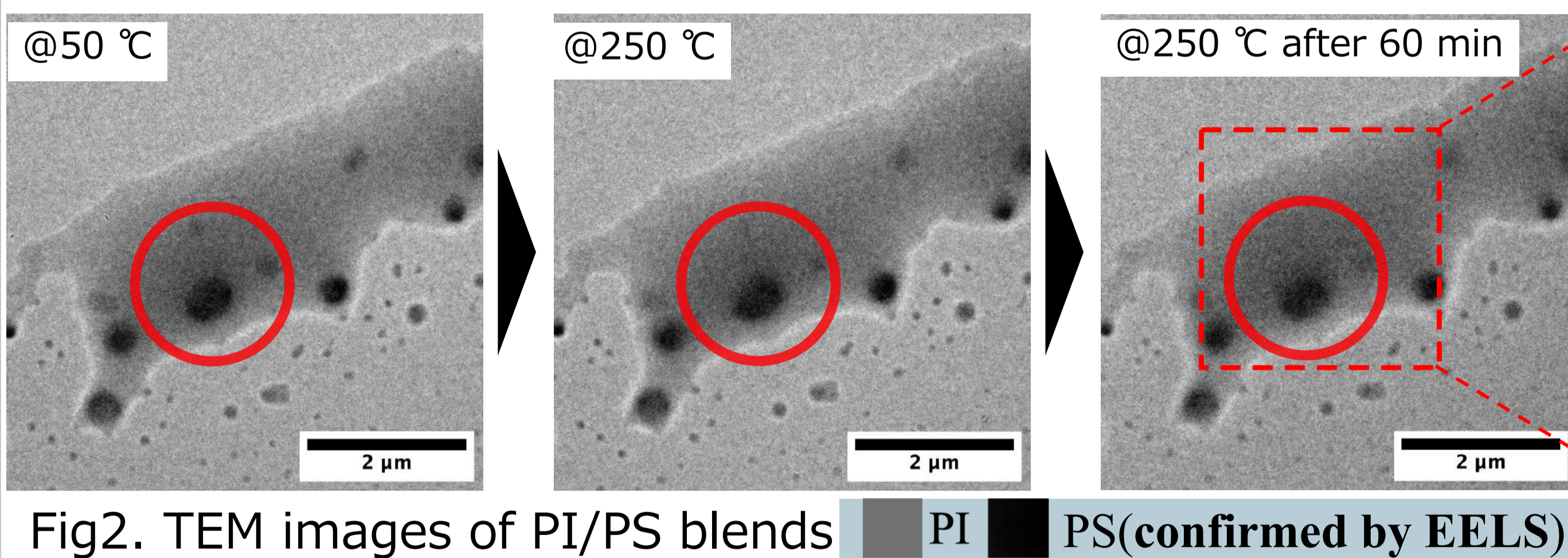


Fig2. TEM images of PI/PS blends PI PS(confirmed by EELS)

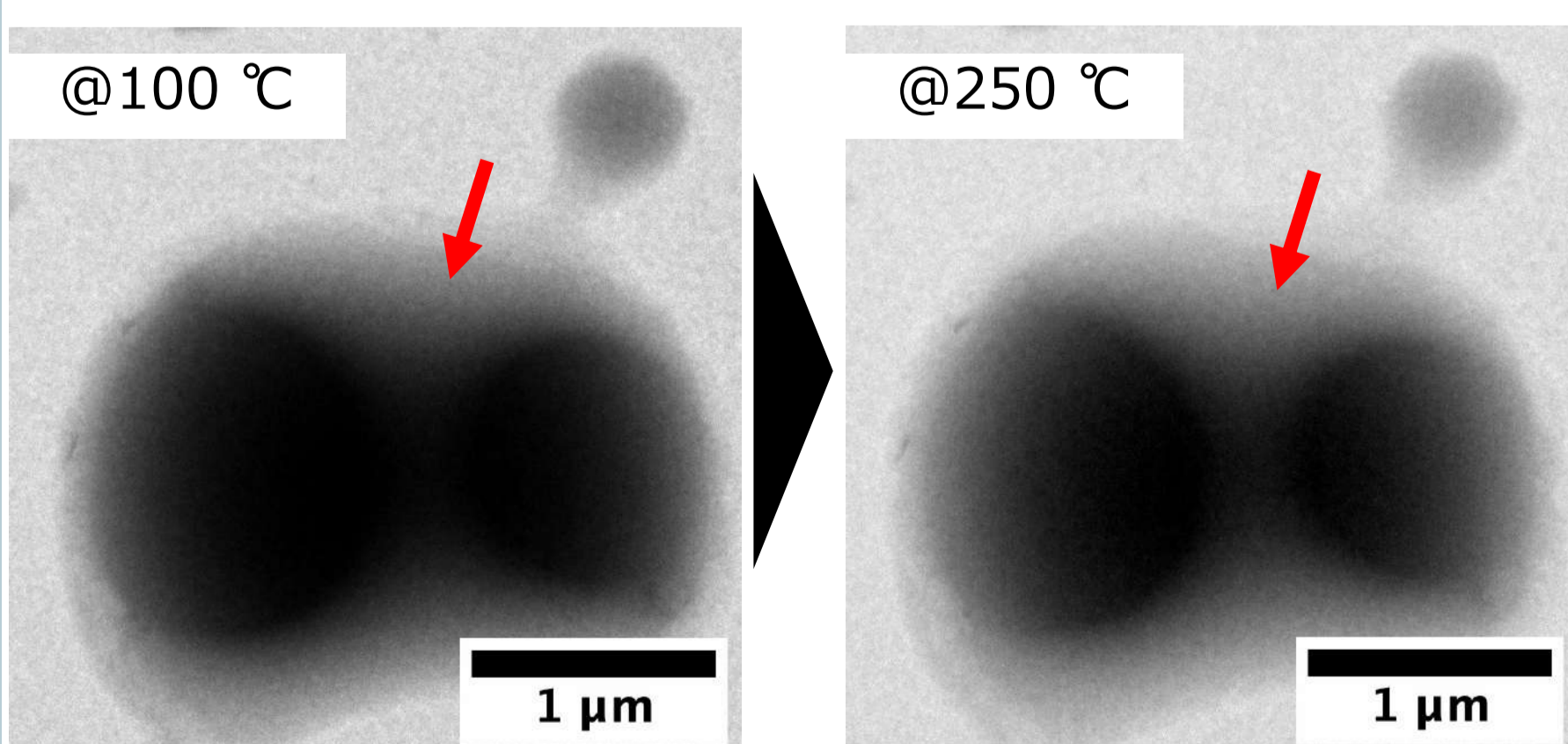
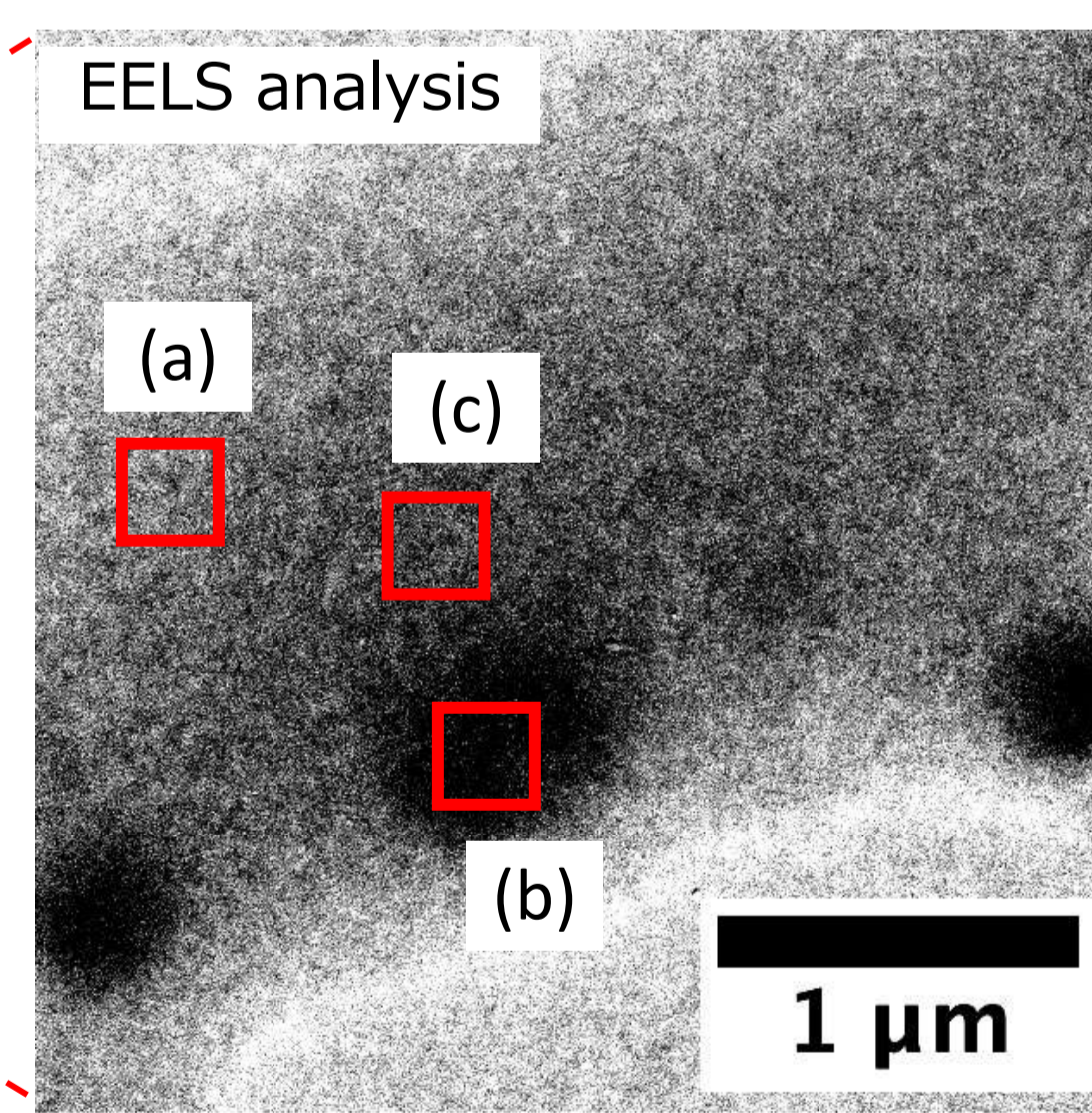


Fig3. TEM images of PI/PnES blends

- {Fig2,3}UCST phase behavior observed.
- {Fig2}PS **gradually dissolved** into PI phase.(circled area)
- {Fig3}**Dissolution** of PI/PnES is **slow and weak** compared with that for PI/PS.(indicated by arrows)
- {Fig2,3}Phase separation domains **did not totally disappear** during measurement time.
→Phase structure changes, but movement is so slow that homogeneous phase does not appear?



○EELS spectrum

EELS provides information on excited state of electrons and elemental properties by measuring energy loss.

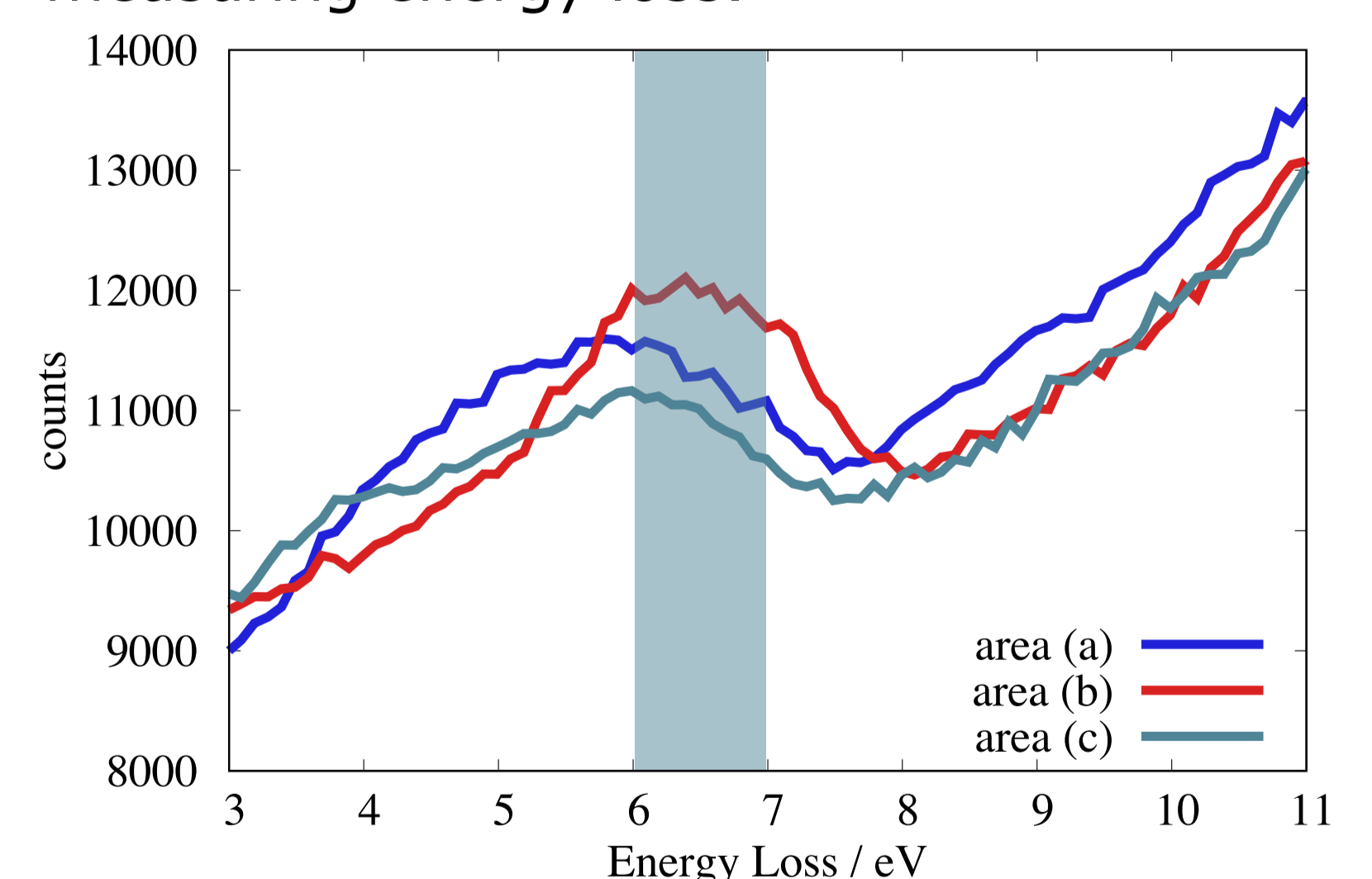


Fig4. EELS Spectrum of phase of (a)PI, (b)intermediate, and (c)PS

- Peak of 6~7 eV range was attributed to **plasmon response of π electrons**^[1].
→Peak caused from benzene ring.
→ ■ PI ■ PS

4. Conclusion

We first observed gradual dissolution of PI and PS phases in PI/PS blend *in-situ* by TEM.(Same for PI/PnES blends)

<References>

- [1] H. Umemoto, S. Arai, H. Otake, and S. Muto, Polymer Journal., 55, 997(2023). [2] B. Rudolf, H.J. Cantow, Macromolecules, 28, 6586(1995).
[3] S. Matsushima, A. Takano, and Y. Matsushita. J.Polym.Sci.PartB : Polym.Phys., 55, 1791(2017).