

論文

DSC-FTIR 同時測定による部分相溶系ポリフッ化ビニリデン ブレンドの等温結晶化過程と多重融解ピークの解析

張 公正, 北村臣将, 河合 是, 吉田博久

(受取日: 2002年7月17日, 受理日: 2002年10月12日)

The Simultaneous DSC-FTIR Study on the Isothermal Crystallization and the Multiple Melting Behavior of the Partially Miscible Poly(vinylidene fluoride) Blends

Gong Zheng Zhang, Takamasa Kitamura, Tadashi Kawai, and Hirohisa Yoshida

(Received July 17, 2002; Accepted October 12, 2002)

Isothermal crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and isotactic poly(methyl methacrylate) (*iso*PMMA) blend, partially soluble blend system, were investigated by the simultaneous DSC-FTIR method. The absorption bands at 795 and 810 cm^{-1} , which were assigned respectively to CH_2 rocking vibration mode of PVDF in TGTG' (α -form) and T₃GT₃G' (γ -form) conformation, were used as an indication of each crystal form. During the isothermal crystallization, the α -form crystallized in the initial stage of crystallization, γ -form crystallized after the maximum of α -form content. The transition mechanism from α -form to γ -form was estimated from the linear relationship between IR absorbance corresponding to the decrease rate of α -form and the increase rate of γ -form. The γ -form was transformed from the α -form in the solid state for the blends with PMMA content (ϕ_{PMMA}) lower than 0.2, and the γ -form was crystallized from the super-cooled liquid state addition with the solid state transition from the α -form for PVDF. The multiple melting peaks were observed by heating immediately after isothermal crystallization. Each melting peaks were identified as the melting of α -form, the melting of γ -form produced by the melt-recrystallization of α -form, and the melting of γ -form transformed from α -form in the solid state during the isothermal crystallization.

1. はじめに

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は3種類のコンホメーションと2種類の分子パッキングの組み合わせにより, Fig.1 に示すように6種類の結晶型を示す。¹⁻³⁾ PVDFはモノマーあたり2.1 Dの永久双極子モーメントを持つため, 分子鎖が平行パッキングした結晶型では自発分極を持ち, なかで

も最大の自発分極を示すI型結晶は強誘電性高分子として圧電素子などに利用されている。III型やIV型結晶でも自発分極を持つが, 双極子モーメントのベクトルがそろっていないため, その大きさはI型結晶の約64%でしかない。

熔融状態から冷却結晶化させると自発分極を持たないIII型 (α 型) が生成し, これが最も安定と考えられている。⁴⁾ II型結晶は170 以上でIII型 (γ 型) に転移し, 高圧熱処理

DSC-FTIR 同時測定による部分相溶系ポリフッ化ビニリデンブレンドの
等温結晶化過程と多重融解ピークの解析

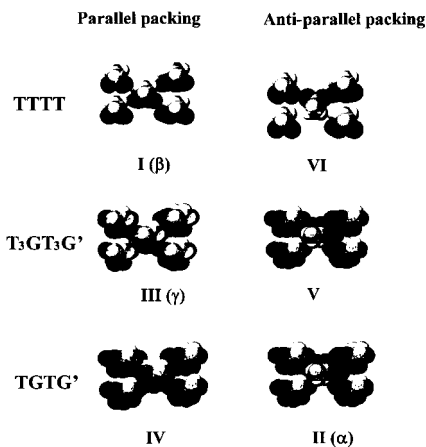


Fig.1 Molecular arrangement of PVDF in six crystal forms. (T; trans configuration, G; gauche configuration).

することでI型 (β 型) に転移する。⁵⁾ PVDFで観察されるような高分子の結晶多形の生成や転移には、高分子結晶の持つ3種類 (コンホメーション, 分子鎖配向, 配置) の秩序形成の速度論的過程が影響すると考えられている。⁶⁾ 熔融状態から冷却すると自発分極を持たない α 型結晶が優先的に結晶化するため、強誘電性材料として利用するためには α 型結晶を超延伸、高圧熱処理など数段の加工プロセスが必要となる。実用的には α 型の結晶化を抑制するために、共重合が用いられる。

我々は高分子ブレンドの結晶化過程が分子間の相互作用によって制御できることを報告してきた。⁷⁻¹¹⁾ すなわち強い分子間相互作用に基づく相溶系では結晶成長過程が抑制され、弱い相互作用に基づく相溶系では結晶核形成過程が抑制される。PVDFはフッ素の電子吸引性のためカルボニル基を持つ高分子と静電的相互作用を持つ。したがって、PVDFはポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリ酢酸ビニルなどと相溶することが知られている。¹²⁻¹⁸⁾ 静電的相互作用は立体構造の影響を受け易く、ポリメタクリル酸エステルの場合エステル基の大きさのみならず主鎖の立体規則性の影響も大きい。例えば、熔融状態でランダムコイルを形成するアタクチックPMMAやシンジオタクチックPMMAはPVDFと分子レベルで相溶するのに対し、らせん構造を示すアイソタクチックPMMAは部分相溶となる。^{7,8)} 我々は α 型の結晶化を抑制するために、共重合以外の方法として部分相溶系ブレンドを用いることができると予想し、 α 型から γ 型への固相転移過程を検討してきた。^{12,13)}

PVDFのようにコンホメーションの異なる多系の相転移を検討する場合、DSCと赤外分光法 (IR) との同時測定が

有力な手段となる。我々はDSC-FTIR同時測定法を用いて高分子の相転移現象を検討して、結晶化過程ではコンホメーション形成が優先して起こることを明らかにしてきた。¹⁹⁻²²⁾ 本研究では部分相溶系PVDFブレンド系の α - γ 固相転移ならびにその融解過程をDSC-FTIR同時測定で解析し、自発分極を持つ γ 型結晶の形成過程を検討することを目的とする。

2. 実験

2.1 試料

ポリフッ化ビニリデン (PVDF: $M_n = 2.6 \times 10^6$) とアイソタクチックポリメタクリル酸メチル (*iso*-PMMA: $M_n = 1.6 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.7$) を用いた。NMR測定から求めた*iso*-PMMAのアイソタクチック規則性は93%であった。ブレンド試料はN, N'-ジメチルアセトアミド溶液から溶媒キャスト法で得た。ブレンド組成は重量分率でPMMA組成 (ϕ_{PMMA}) が0.1から0.35である。キャスト試料は加圧プレスを用いて210℃で5分間溶融した後、氷水中に急冷して真空乾燥して測定試料とした。

2.2 測定

同時測定DSC²³⁾を日本分光社製紫外分光光度計FTIR-620に設置して測定を行った。IR測定はMCT検出器を用いて、波数分解能 2 cm^{-1} 、積算2回、測定波数領域 $4000 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ の条件で行い、1スペクトルの時間分解能は20秒である。DSC測定は、試料重量約1mgのフィルムを厚さ約0.5mmのKBr板に挟み同時測定用のアルミ容器に入れて行った。²³⁾ 温度プログラムは、210℃で5分溶融した後、所定の等温結晶化温度まで 5 K min^{-1} で冷却して3時間保持し、その後直ちに210℃まで 5 K min^{-1} で昇温測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 等温結晶化過程

PVDF/*iso*PMMAブレンド ($\phi_{PMMA} = 0.2$) の161.8℃における等温結晶化過程のDSC-FTIR同時測定結果をFig.2に示す。Fig.2(b)に示すように結晶化発熱は約2時間にわたって観察されるので、結晶化エンタルピーの定量は困難であった。一方、同時測定で得られたFTIRスペクトルにはFig.2(a)に示すように顕著な変化が見られた。等温結晶化初期に 795 cm^{-1} の吸収強度が増加し、結晶化後期には 810 cm^{-1} の吸収強度が増加するという二段階の過程が現れた。 795 cm^{-1} はTGTG'コンホメーションの CH_2 横揺れ振動に、 810 cm^{-1} はT₃GT₃G'コンホメーションの CH_2 横揺れ振動に帰属される吸収バンドで、それぞれ α 型結晶と γ 型結晶の生成を示している。²⁴⁾ 結晶化によって生じる膜厚ならびに密度変化を補正するために、 880 cm^{-1} (CH_2 挟み振動)を内部基準として各吸収ピークの吸光度を規格化した。等温結晶化過程における各吸収ピークの規格化吸光度変化を

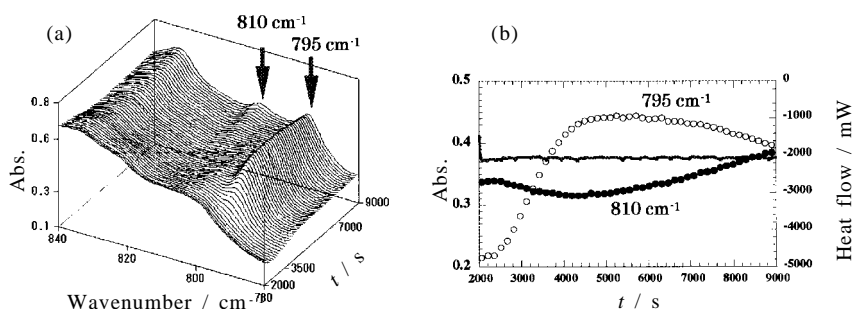


Fig.2 Simultaneous DSC-FTIR results of PVDF/isoPMMA blend ($\phi_{PMMA} = 0.2$) during the isothermal crystallization for 2.5 hrs at 161.8 °C. (a); Stacked FTIR spectra, (b); DSC curve (solid line) and absorbance changes as 795 cm^{-1} (open circle) and 810 cm^{-1} (closed circle) normalized by the absorbance at 880 cm^{-1} .

Fig.2(b)に示す。結晶化初期に α 型結晶が生成し一定値に到達した後に α 型結晶は減少し、それに伴って β 型結晶が生成し始める。161.8 °Cでは等温結晶化開始後2時間経過しても、 α 型、 γ 型結晶共に一定値にはならず、両結晶が共存した状態となる。Fig.2(b)に示した規格化吸光度変化から次の4種類の値を評価した。 α 型結晶の成長速度 $G_{\alpha} = d(A_{795 \text{ cm}^{-1}}/A_{880 \text{ cm}^{-1}})/dt$, α 型結晶の消滅速度 $G'_{\alpha} = -d(A_{795 \text{ cm}^{-1}}/A_{880 \text{ cm}^{-1}})/dt$, α 型結晶の最大生成量 $\alpha_{\text{max}} = (A_{795 \text{ cm}^{-1}}/A_{880 \text{ cm}^{-1}})_{\text{max}}$, γ 型結晶の成長速度 $G_{\gamma} = d(A_{810 \text{ cm}^{-1}}/A_{880 \text{ cm}^{-1}})/dt$ である。

規格化した795 cm^{-1} の吸収強度の最大値から求めた α 型結晶の最大生成量をFig.3に、また α 型ならびに γ 型結晶の成長速度をFig.4に示す。高分子結晶の成長速度は、融点(T_m)を上限温度、ガラス転移温度(T_g)を下限温度とする凸型を示し、最大成長速度を与える温度(T_{max})は一般に $(T_g + T_m) = 2T_{\text{max}}$ の関係がある。^{25,26)} Fig.4に示した結晶化温度領域は過冷却度が小さい条件に相当し、成長速度の極大は観察されない。それに対し α 型の最大生成量はFig.3に示した結晶化条件で一定値に到達している。これらの結果は最大生成量と成長速度は必ずしも相関がないことを示している。高分子の場合、過冷却度が大きい結晶化条件では微細結晶が多量に生成し、過冷却度が小さい条件では大きな結晶が少数形成される。²⁶⁾ 従って、Fig.3に示したコンホメーションから見た生成量は結晶化度とは異なって、生成した結晶の質的な面が強調されていると考えられる。Fig.3とFig.4の結果は、部分相溶のPVDF/isoPMMAブレンドでは少量のブレンドによって結晶化条件を変化させることなく α 型結晶の生成量を増加させることができることを示している。相溶系ではブレンドによって結晶化温度領域が大きく低温側にシフトし、結晶成長速度も大きく抑制されるため、このような効果は期待できない。¹³⁾

Fig.4(b)に示したようにPVDF/isoPMMAブレンド系以

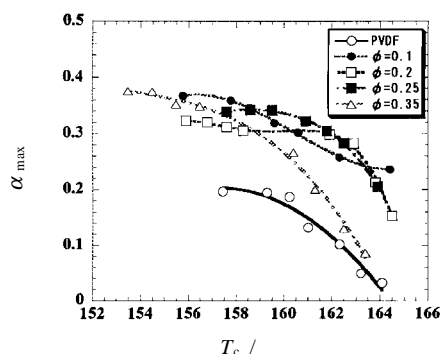


Fig.3 Temperature dependency of the maximum content of α -form evaluated from the maximum absorbance at 795 cm^{-1} normalized by the absorbance at 880 cm^{-1} .

外の部分相溶系でも γ 型結晶の成長速度はほとんどブレンドの影響を受けない。相溶系ブレンドでは、 α 型結晶のみならず γ 型結晶の成長速度も大きく影響を受け、相互作用が強くなる程 γ 型結晶の成長速度は抑制される。

3.2 γ 型結晶の等温生成過程

PVDFの γ 型結晶は α 型結晶の固相転移によって生成すると考えられている。²⁷⁾ Fig.2に示した等温結晶化後期における α 型結晶の減少過程は γ 型結晶の増加過程と対応している。結晶化後期の795 cm^{-1} の吸収強度の減少と810 cm^{-1} の吸収強度の増加との関係をFig.5に示した。両者の間には良好な直線関係が得られたが、結晶化温度領域が同じにも関わらずブレンド組成が大きくなると吸収強度が変化する領域が狭くなり、 γ 型結晶の生成量が減少することが判る。これはFig.3に示したように、 $\phi_{PMMA} = 0.35$ では同じ結晶化条件でも α 型結晶の生成量が少ないことに対応している。

ブレンド組成が小さい程また結晶化温度が低い程、Fig.5

DSC-FTIR 同時測定による部分相溶系ポリフッ化ビニリデンブレンドの
等温結晶化過程と多重融解ピークの解析

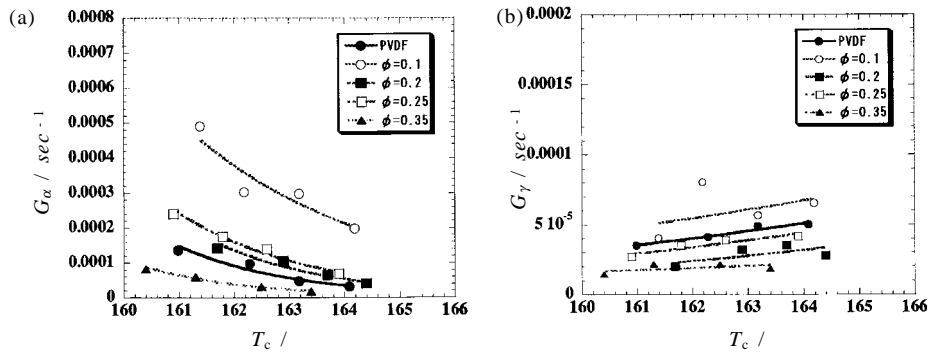


Fig.4 Temperature dependency of conformational growth rates of α -form (a) and γ -form (b) of PVDF and PVDF/*iso*PMMA blends with various content.

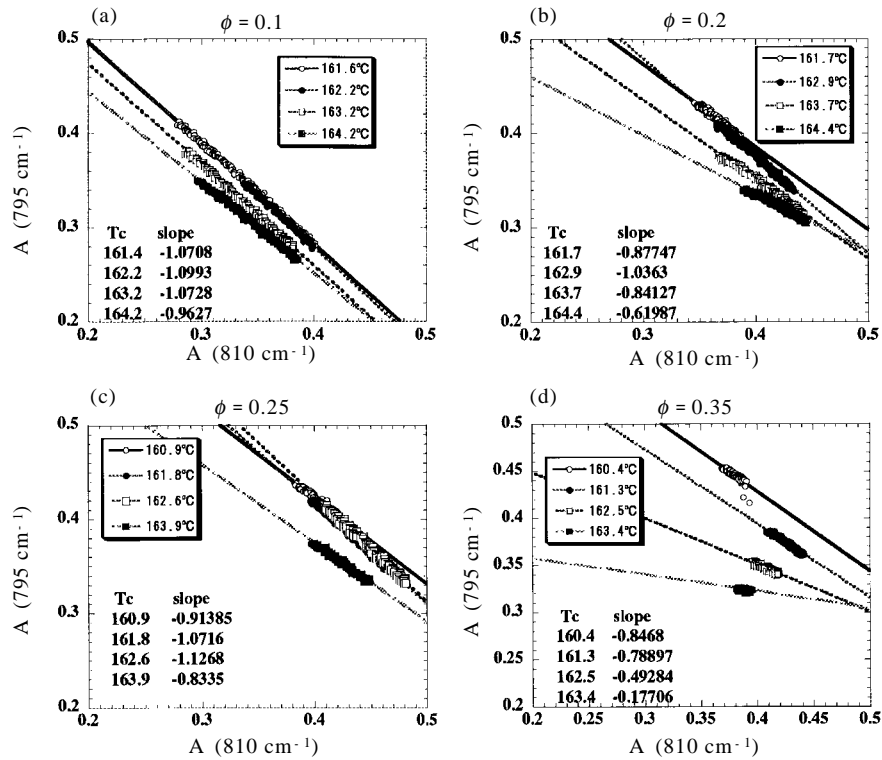


Fig.5 Relationship between the decrease of α -form and the increase of γ -form evaluated from the absorbance decrease at 795 cm^{-1} and the absorbance increase at 810 cm^{-1} during the isothermal crystallization of PVDF/*iso*PMMA blends with various blend content, $\phi_{PMMA} = 0.1$ (a), $\phi_{PMMA} = 0.2$ (b), $\phi_{PMMA} = 0.25$ (c) and $\phi_{PMMA} = 0.35$ (d).

の直線の傾きは -1 に近い値を示す。 795 cm^{-1} と 810 cm^{-1} のバンドはコンホメーションは異なるものの CH_2 横揺れ振動に帰属されるので、モル吸光係数は等しいと考えられる。すなわち、-1 の傾きは α 型結晶から γ 型結晶への固相転移を意味する。傾きが -1 よりも大きい場合は、 α 型結晶の減

少よりも γ 型結晶の増加の割合が大きいことを意味しており、固相転移に加えて過冷却液体から γ 型結晶が生成していることを示す。

Fig.5 の傾き ($\Delta\alpha/\Delta\beta$) を結晶化温度に対して Fig.6 に示す。PVDF では固相転移による γ 型結晶の生成は $163\text{ }^\circ\text{C}$ 以

下の温度領域での結晶化の場合に起こり、163 以上の温度では固相転移よりも過冷却液体からの結晶化が優勢になる。一方、PVDF/*iso*PMMA ブレンドでは164 付近まで固相転移が優勢である。Fig.3 に示した α 型結晶の最大生成量の結果を考慮すると、低組成の部分相溶系ブレンドによって、自発分極を持つ γ 型結晶を PVDF 単独の場合よりも多い割合で形成することが可能になる。

3.3 多重融解ピーク

PVDF/*iso*PMMA ブレンド ($\phi_{\text{PMMA}} = 0.2$) の161.8 で3時間の等温結晶化後、直ちに行った昇温過程での同時測定結果をFig.7 に示す。Fig.2(b)でも判るようにこの等温結晶化条件では、 α 型と γ 型結晶が共存している。Fig.7(b) に示した DSC 曲線には、三つの融解ピークが177, 184, 193 に観察されている。FTIR スペクトルでは前節で議論した795 cm^{-1} の吸収ピークと810 cm^{-1} の吸収ピークに大きな強度変化が観察される。

795 cm^{-1} と810 cm^{-1} の吸光度変化を DSC 曲線と共に

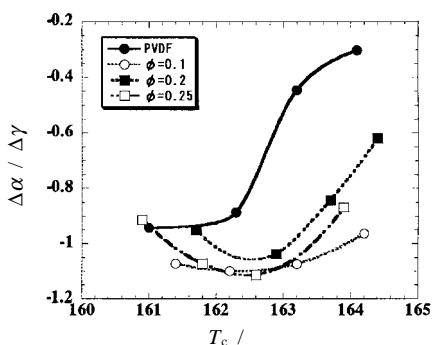


Fig.6 Temperature dependency of the ratio between the decrease of α -form and the increase of γ -form, which was evaluated from the linear relationship shown in Fig.5.

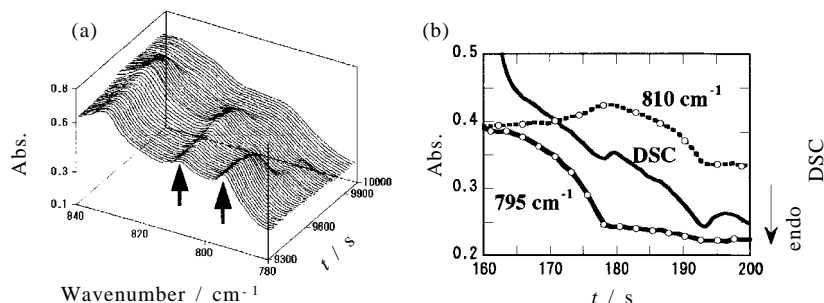


Fig.7 Simultaneous DSC-FTIR results of PVDF/*iso*PMMA blend ($\phi_{\text{PMMA}} = 0.2$) on heating immediately after the isothermal crystallization at 161.8 . Stacked FTIR spectra (a) and DSC addition with the absorbance change of IR bands at 795 and 810 cm^{-1} (b) were obtained from 161.8 to 210 at 5 K min^{-1} .

Fig.7(b)に示した。昇温と同時に795 cm^{-1} の吸光度は減少しはじめ、同時に810 cm^{-1} の吸光度は増加し始める。177 の融解ピーク温度で795 cm^{-1} の吸光度はほぼ一定値に到達しその後変化しないことから、この吸熱ピークは α 型結晶の融解によるものである。この融解過程で810 cm^{-1} の吸光度は増加し融解ピーク温度で最大値を示す。このことは、 α 型結晶の融解と γ 型再結晶化が同時に起こることを示唆する。 α 型結晶の融解ピーク温度である177 から810 cm^{-1} の吸光度は減少を始め、2段階の変化を示す。第1段階の減少はゆるやかで177 から次の融解ピーク温度の184 まで続き、184 からは減少速度は速くなり高温側の融解ピーク温度の193 で810 cm^{-1} の吸光度は一定値になる。184 での810 cm^{-1} の吸光度は等温結晶化を行っていた161.8 の吸光度と同じ値である。この結果から、2種類の γ 型結晶が存在していて異なる融解温度を示していることが示唆される。すなわち184 の融解ピークでは昇温過程で α 型結晶の融解に伴って形成された α 型結晶の融解が、さらに193 の融解ピークでは等温結晶化過程において α 型結晶から固相転移した γ 型結晶が融解すると予想される。

これは融解・再結晶化過程で生成する γ 型結晶は結晶化速度が遅いために十分に成長できずに低い T_m を示すのに対し、固相転移で生成した γ 型結晶の安定性は前段階の等温結晶化で生成した α 型結晶の状態によって決まるためである。Fig.7 と同じ組成の PVDF/*iso*PMMA ブレンドを種々の結晶化温度で等温結晶化した後の昇温過程の同時測定結果を Fig.8 に示す。等温結晶化温度が高くなるに伴って、795 cm^{-1} の吸光度の減少と同時に起こる810 cm^{-1} の吸光度の増加は小さくなり、163.7 以上での等温結晶化ではほとんど観察されなくなる。吸光度変化と同様に、184 の吸熱ピークも等温結晶化温度が高くなると観察されなくなる。

融解・再結晶化過程で生成する γ 型結晶は等温結晶化で生成した α 型結晶の安定性を反映したものとなる。過冷却

DSC-FTIR 同時測定による部分相溶系ポリフッ化ビニリデンブレンドの
等温結晶化過程と多重融解ピークの解析

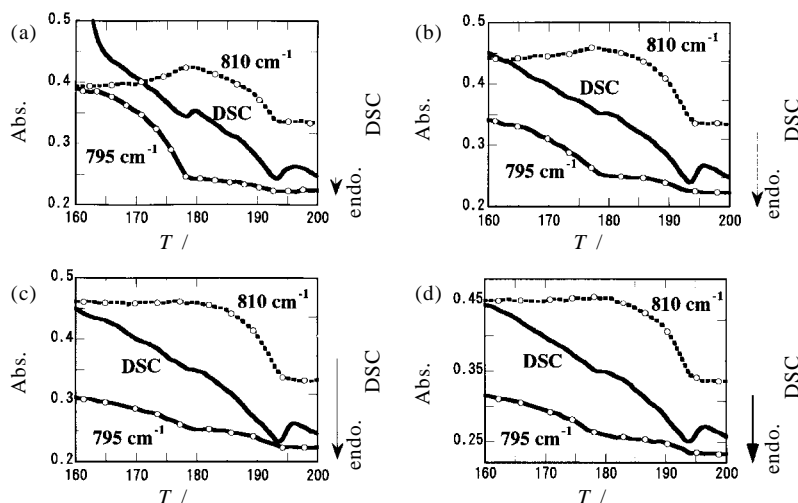


Fig.8 Simultaneous DSC-FTIR results of PVDF/*iso*PMMA blend ($\phi_{\text{PMMA}} = 0.2$) on heating immediately after the isothermal crystallization at 161.8 (a), 162.9 (b), 163.7 (c) and 164.5 (d).

度が大きい条件では α 型結晶の生成量が多いが結晶サイズに分布があり T_m も低くなる。結晶化温度が161.8の場合 α 型結晶の融解ピーク温度は177であるのに対し、164.5で結晶化した場合には178.5になる。分子動力学計算によるPVDFのTTTTコンホメーションとTG TG'コンホメーションのエネルギー計算では両者にほとんど差はなく、低温でTTTTコンホメーションが安定となり高温ではTG TG'コンホメーションが安定となる²⁸⁾ため、過冷却液体状態ではTG TG'コンホメーション密度が高くなる。高分子の結晶化ではコンホメーション秩序が配置秩序よりも優先的に形成されるので¹⁹⁻²¹⁾過冷却度が小さくとも α 型結晶が形成される。しかし、結晶中ではトランス(T)の方がゴージュ(G)よりも安定であるので、TG TG'コンホメーションが結晶格子上でT₃Gコンホメーションに反転し γ 型への転移が開始する。このコンホメーションの反転は表面効果の少ない大きな結晶の方が起こり易いと予想される。従って、等温結晶化過程で生成する γ 型結晶は比較的安定な α 型結晶からの固相転移によると考えられる。すなわち、過冷却度の大きい条件で生成した α 型結晶のうち大きな結晶が γ 型に転移し、 γ 型に転移できずに残った小さい α 型結晶の融解・再結晶化によって生成した γ 型結晶はより準安定であるため低い T_m を与えられ。過冷却度が小さくなるとより大きな結晶が形成されるため、 γ 型への転移が容易になり融解・再結晶化による γ 型生成が抑制される。

4. まとめ

DSC-FTIR 同時測定を用いてPVDF/*iso*PMMA ブレンドの α - γ 転移ならびに融解過程を解析し以下の点が明らかに

なった。

1. 過冷却度の小さい温度領域での等温結晶化では、初期過程では α 型結晶が形成し極大値を示した後に γ 型結晶に固相転移した。
2. α 型結晶の減少量と γ 型結晶の増加量の関係から、 γ 型形成は固相転移のみで生じる場合と、過冷却液体状態からの直接結晶化が固相転移に平行して起こる場合とがあることが明らかになった。
3. α - γ 転移が固相転移のみで起こる結晶化条件は部分相溶ブレンドによって高温側に広がり、自発分極を持つ γ 型結晶生成過程がブレンドによって制御できる可能性がある。
4. 等温結晶化後の昇温過程で観察される多重融解現象は、 α 型結晶の融解・再結晶化による γ 型の生成と融解、固相転移で生成した γ 型の融解と同定することができた。

文 献

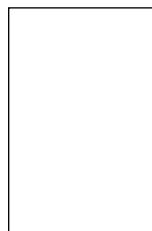
- 1) B. S. Morra and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 2243 (1982).
- 2) R. M. Briber and F. Khoury, *Polymer* **28**, 38 (1987).
- 3) M. Wolf and J. H. Wendorff, *Polymer* **30**, 1524 (1989).
- 4) S. L. Hsu, F. J. Lu, D. A. Waldman, and M. Muthukumar, *Macromolecules* **18**, 2583 (1985).
- 5) M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, *Macromolecules* **8**, 158 (1975).
- 6) 高見沢徹一郎, "高分子物性の基礎", p.284, 共立出版 (1993).

- 7) H. Sasaki, P. K. Bala, and H. Yoshida, *Polymer* **25**, 4805 (1995).
- 8) H. Yoshida, *J. Thermal Analysis* **49**, 101 (1997).
- 9) 吉田博久, *NEWSLETTER* **21**, 2 (1997).
- 10) H. Yoshida and M. Honma, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* **41**, 303 (1998).
- 11) G. Z. Zhang, T. Kitamura, H. Yoshida, and T. Kawai, 4th Japan-China Seminar Advanced Eng. Plastics, p.202-206 (2001).
- 12) H. Yoshida, G. Z. Zhang, T. Kitamura, and T. Kawai, *J. Thermal Analysis Calorimetry* **64**, 577 (2001).
- 13) G. Z. Zhang, T. Kitamura, H. Yoshida, and T. Kawai, *J. Thermal Analysis Calorimetry* **69**, 939 (2002).
- 14) H. Saito, T. Okada, T. Hamane, and T. Inoue, *Macromolecules* **24**, 4446 (1991).
- 15) P. Maiti and A. K. Nandi, *Macromolecules* **28**, 851 (1995).
- 16) J. Mijovic and T. K. Kwei, *Macromolecules* **30**, 3042 (1997).
- 17) C. Leonard, J. L. Halary, and L. Monnerie, *Polymer* **26**, 1507 (1985).
- 18) B. Riedl and R. E. Prodhomme, *Polym. Eng. Sci.* **24**, 1291 (1985).
- 19) H. Yoshida, *Thermochimica Acta* **267**, 239 (1995).
- 20) H. Yoshida, Y. Ichimura, R. Kinoshita, and Y. Teramoto, *Thermochimica Acta* **283**, 443-452 (1996).
- 21) H. Yoshida, Proceedings of International Conference on Thermophysical Properties of Materials, 231 (1999).
- 22) 吉田博久, *熱測定* **24**, 141 (1999).
- 23) H. Yoshida, R. Kinoshita, and Y. Teramoto, *Thermochimica Acta* **264**, 173 (1995).
- 24) P. Maiti, J. Chatterjee, D. Rana, and A. K. Nandi, *Polymer* **34**, 4273 (1993).
- 25) J. H. Magill, *J. Apl. Phys.* **35**, 3249 (1964).
- 26) N. Okui, *J. Mater Sci* **25**, 1623 (1990).
- 27) S. Osaki and Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **13**, 1071 (1975).
- 28) N. Takahashi, *Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **36**, 129 (1993).

要 旨

部分相溶系であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) とイソタクチックメタクリル酸メチル (*iso*PMMA) のブレンドの等温結晶化過程と融解過程を DSC-FTIR 同時測定で検討した。PVDF の TG₁G' (α 型) と T₃GT₃G' (γ 型) コンホメーションの CH₂ 横揺れ振動に帰属される 795 と 810 cm⁻¹ の吸光度を各結晶型の結晶化指標として用いた。等温結晶

化初期には α 型が生成し最大値を示した後、 γ 型が生成した。 α 型と γ 型の IR 吸光度変化の関係から α - γ 転移のメカニズムを検討した。PMMA 組成が 0.2 以下のブレンドでは γ 型は α 型からの固相転移で生成したが、PVDF では固相転移に加えて過冷却液体から直接 γ 型が結晶化することが明らかになった。等温結晶化後の昇温速度では多重融解ピークが観察され、各ピークは α 型の融解、 α 型の融解・再結晶化で生成した γ 型の融解ならびに等温結晶化過程で生成した γ 型の融解であることがわかった。



張 公正 Gongzheng Zhang
 東京都立大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., e-mail: zgongz@ecomp.metro-u.ac.jp
 研究テーマ: 高分子ブレンド, 同時熱分析
 趣味: 旅行



北村臣将 Takamasa Kitamura
 東京都立大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ.



河合 是 Tadashi Kawai
 東京都立大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ.
 研究テーマ: 触媒有機化学
 趣味: 旅行, ドライブ, 美味しいものを食べる



吉田博久 Hirohisa Yoshida
 東京都立大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2844, FAX. 0426-77-2821, e-mail: yoshida-hirohisa@c.metro-u.ac.jp
 研究テーマ: 高分子物理化学
 趣味: 水泳, サイクリング, 歩くこと