

# DSC測定によるポリエチレンオキシド(PEO)／ ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブレンドの 結晶化過程の分子量依存性

高橋正人, 梅崎和幸, 藤原一晃, 松田英臣

(平成6年8月10日受理)

## Molecular Weight Dependences of Crystallization Process in Polyethyleneoxide (PEO) / Polymethacrylate (PMMA) Blends as Measured by DSC

Masato Takahashi, Kazuyuki Umezaki, Kazuaki Fujiwara and Hideomi Matsuda

(Received August 10, 1994)

Crystallization process of polyethyleneoxide (PEO) / polymethylmethacrylate (PMMA) blends were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in order to investigate molecular weight dependences. The crystallization rate depended on the molecular weight of PMMA,  $M_{wPMMA}$ , and became slow with increasing  $M_{wPMMA}$ . However, the crystallization rate was independent of molecular weight of PEO,  $M_{wPEO}$ . As for the activation energy for formation of secondary nucleus, it was unchanged by blending PMMA.

### 1. 緒 言

相分離や結晶化を利用して、高分子混合系(ポリマーブレンド)中に相構造を発現させ、その後、ガラス転移温度以下に急冷して構造を凍結することにより物性を制御して、高分子材料の高機能化を計ることが注目されている。ポリマーブレンドの多相構造形成過程は、成分高分子の分子量に依存する。それゆえ、ポリマーブレンドの多相構造形成の分子量依存性を明らかにすることは、基礎的な観点からだけでなく、材料設計の観点からも、非常に重要である。

ここでは、結晶性高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)と非晶性高分子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンドの結晶化過程を示差走査熱量計(DSC)により測定し、結晶性/非晶性ポリマーブレンドの結晶化による多相構造形成の分子量依存性について調べたことを目的とする。

PEO/PMMAブレンドは、Martuscelliら<sup>1)5)</sup>によって見出された系であり、Martuscelliら、Russelら<sup>6)</sup>によって相溶性が検討されている。これらの研究より、PEO/PMMA系は相互作用パラメータ $\chi$ が負の(Martuscelliらによる熱測定からPEO ( $M_{wPEO}=1 \times 10^5$ )/PMMA ( $M_{wPMMA}=1.1 \times 10^5$ )ブレンドにたいして $\chi=-0.35$ , PEO ( $M_{wPEO}=2 \times 10^4$ )/PMMA ( $M_{wPMMA}=1.1 \times 10^5$ )ブレンドに対して $\chi=-1.93$ が<sup>4)</sup>、また、Russelらによる中性子小角散乱からは $\chi \sim 10^{-3}$ の値が得られている<sup>6)</sup>完全相溶系であると報告されている。従って本系では、液/液相分離による多相構造形成が起こらないため、液/液相分離の影響を受けることなく、結晶化に基づく多相構造形成過程のみを調べ

信州大学繊維学部精密素材工学科: 〒386 長野県上田市常田3-15-1

Department of Fine Materials Engineering, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda, Nagano 386, Japan.

ることができる。また、PEO, PMMA共に広い範囲にわたって分子量の異なる試料を入手することが容易であるために、結晶性/非晶性ポリマーブレンドの結晶化過程の分子量依存性を調べるのに適した系であると言える。

## 2. 実験

用いたPEOは、和光純薬工業株式会社製公称平均分子量 $M_{PEO}=5 \times 10^4, 5 \times 10^5, 2 \times 10^6$ とScientific Polymer Products社製公称重量平均分子量 $Mw_{PEO}=9 \times 10^5$ の4種類を用いた。PMMAは、Scientific Polymer Products社製の5試料と三菱レイヨン株式会社製アクリロンの合計6種類の試料を用いた。GPCを用いて決定したこれら6種類のPMMAのポリスチレン換算の重量平均分子量 $Mw$ ならびに分子量分布 $Mw/Mn$ の値は分子量の低い方から順に $Mw_{PMMA}=2.2 \times 10^4, 2.3 \times 10^4, 1.6 \times 10^5, 1.7 \times 10^5, 7.7 \times 10^5, 1.1 \times 10^6, Mw_{PMMA}/Mn_{PMMA}=1.6, 1.4, 1.7, 1.7, 2.1, 2.0$ である。ブレンド試料は、5wt%程度のクロロホルム均一溶液よりキャストして得た。ブレンド試料のPMMA組成は20wt%とした。

DSC測定はセイコー電子工業株式会社製ワークステーションSSC5000とSDM5500にDSC200を接続したシステム、ならびにパーキンエルマー社製DSC1Bを用いて行った。試料重量は4~10mgで開放型アルミニウムパンを用いた。等温結晶化過程は、融点 $T_m$ より約20~40℃高いおよそ90℃で20~30分間試料をアニールした後等温結晶化温度 $T_c$ まで $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で急冷して測定した。等温結晶化終了後、ベースラインを安定化させるため、0℃付近まで $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で一度試料を冷却し、その後 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で100℃付近まで昇温して融点 $T_m$ および融解エンタルピー $\Delta H$ を測定した。

ブレンドの平衡融点 $T_m^0$ は、Hoffman-Weeksの方法に従って結晶化温度 $T_c$ で結晶化させた試料の融点 $T_m$ を $T_c$ に対してプロット(Hoffman-Weeksプロット)し、 $T_m$ の $T_c$ 依存性を $T_m=T_c$ の直線に外挿することにより決定した<sup>7)</sup>。等温結晶化過程の解析は、DSC曲線からベースラインを差し引いたピークの全面積を求め、これに対する結晶化進行中の各時刻でのピーク面積の割合を結晶化度 $X$ とした。次に示すアブラミの式からアブラミ指数 $n$ を求めた<sup>8),9)</sup>。

$$1-X = \exp(-At^n) \quad (1)$$

また、 $X=1/2$ となる時刻を結晶化のハーフタイム( $t_{1/2}$ )として求めた。

## 3. 結果および考察

Fig.1に、PEOとPEO/PMMAブレンドのアブラミプ

ロットを示す。ブレンド試料に対するアブラミ指数 $n$ の値は、PEOに対する値と同じで、2~3の間の値を示した。一般に、 $n$ の値は系内に形成される結晶の形態と、核生成の様式によって決まり、本系で観測された値は、不均一核生成により、球晶成長する高分子に見いだされる典型的な値である<sup>10)</sup>。このことから、非晶性高分子であるPMMAをブレンドすることで、PEOの核生成様式並びに結晶形態が影響を受けていないことがわかる。

結晶化速度はPMMAをブレンドすることにより、PEO単体よりも遅くなった。PEO/PMMAブレンドの結晶化速度のPMMA分子量依存性を調べるためには、一定過冷度でのブレンドの結晶化速度を比較するのが良いように思われる。Fig.2にPMMA分子量が $2.3 \times 10^4$ と $1.6 \times 10^5$ のPEO( $Mw_{PEO}=5 \times 10^4$ )/PMMAブレンドに対するHoffman-Weeksプロットを示す。Fig.2(a),(b)図は互いに実験誤差

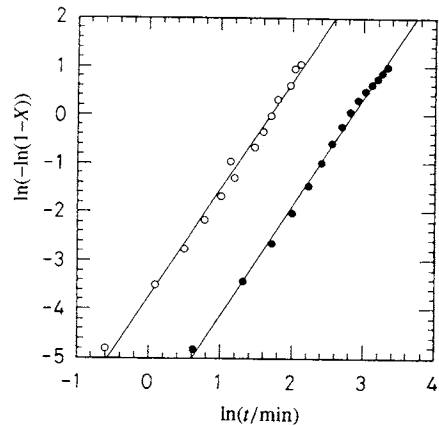


Fig.1 Avrami plots of crystallinity  $X$  for isothermal crystallization of  $\circ$ : PEO ( $Mw_{PEO}=5 \times 10^5$ ) and  $\bullet$ : PEO ( $Mw_{PEO}=5 \times 10^5$ )/PMMA ( $Mw_{PMMA}=1.7 \times 10^5$ ) blend at  $T_c=321\text{K}$ .

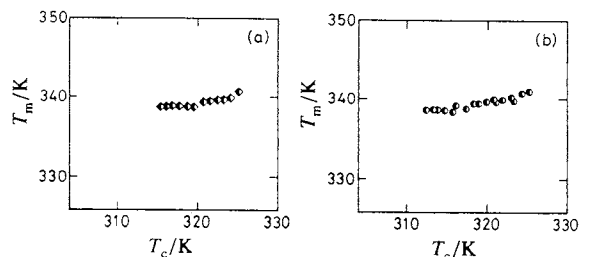


Fig.2 Hoffman-Weeks plots of  $T_m$  for (a): PEO ( $Mw_{PEO}=5 \times 10^4$ )/PMMA ( $Mw_{PMMA}=2.3 \times 10^4$ ) and (b): PEO ( $Mw_{PEO}=5 \times 10^4$ )/PMMA ( $Mw_{PMMA}=1.6 \times 10^5$ ) blends.

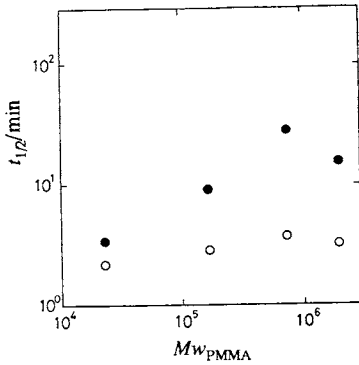


Fig.3 PMMA molecular weight dependences of half time  $t_{1/2}$  for PEO ( $M_{w,PEO}=5 \times 10^4$ )/PMMA blends measured at  $T_c=316K$ : (○) and  $322K$ : (●).

の範囲内で重ね合わせることが可能であり、PEOの分子量を一定にして、PMMAの分子量を変えた場合、Hoffman-Weeksプロットより決定される平衡融点は、PEO, PMMA双方の分子量が充分高い( $>10^4$ )場合<sup>11)</sup>、全てのブレンドに対して実験誤差の範囲内で一致することがわかった。したがって、全ての物理量のPMMA分子量依存性は、一定結晶化温度での値(したがって一定過冷却度での値)を比較すればよいことがわかる。Fig.3に分子量 $5 \times 10^4$ のPEOのブレンドに対する結晶化のハーフタイム $t_{1/2}$ のPMMA分子量依存性を示す。PMMAの分子量が高くなるにつれ、 $t_{1/2}$ が増大し、結晶化速度が遅くなることがわかる。

PMMAの分子量を固定して、PEOの分子量を変え、結晶化速度のPEO分子量依存性を調べる場合、PEOにより、またブレンドにより、平衡融点異なることが問題になる。試料毎の融点の相違による影響を排除するために、PEOとブレンドの結晶化のハーフタイム $t_{1/2}$ を結晶化温度 $T_c$ と、その結晶化温度で結晶化させた試料の融点(平衡融点ではない) $T_m$ との差 $\Delta T$ に対してプロットしたものをFig.4に示す。先にも述べたように、Hoffman-Weeksプロットによる平衡融点の決定では、融点 $T_m$ を結晶化温度 $T_c$ に対してプロットし、 $T_m$ の $T_c$ 依存性を $T_m=T_c$ の直線に外挿した交点として、平衡融点 $T_m^0$ が決定される。このような外挿法に頼った方法では、 $T_m^0$ の決定に大きな誤差が伴うため、 $t_{1/2}$ を $\Delta T_m = |T_m^0 - T_c|$ ではなく、 $\Delta T = |T_m - T_c|$ に対してプロットした。Fig.2からもわかるように、 $T_m$ の $T_c$ 依存性は直線的ではないが、直線からのずれは、必ずしも大きいものではないので、一定 $\Delta T$ での比較は、一定 $\Delta T_m$ での比較と考えると誤りはないと考えられる。したがって、Fig.4より、一定の過冷却度で比較した場合に、PEO、ブレンド共に、結晶化速度に

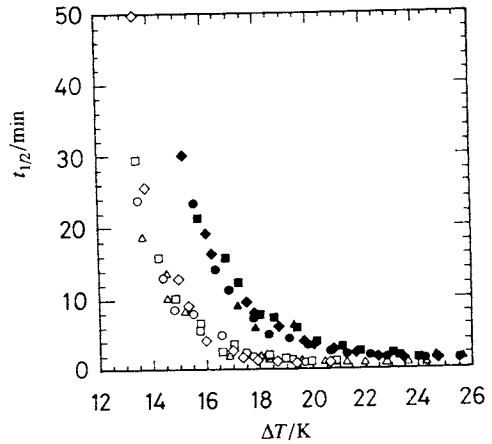


Fig.4 Plots of half time  $t_{1/2}$  as a function of  $\Delta T (= |T_m - T_c|, T_m$ : melting temperature,  $T_c$ : crystallization temperature) for isothermal crystallization of  $\Delta$ : PEO ( $M_{w,PEO}=5 \times 10^4$ ),  $\blacktriangle$ : PEO ( $M_{w,PEO}=5 \times 10^4$ )/PMMA ( $M_{w,PMMA} 1.7 \times 10^5$ ),  $\circ$ : PEO ( $M_{w,PEO}=5 \times 10^5$ ),  $\bullet$ : PEO ( $M_{w,PEO}=5 \times 10^5$ )/PMMA ( $M_{w,PMMA} 1.7 \times 10^5$ ),  $\square$ : PEO ( $M_{w,PEO}=9 \times 10^5$ ),  $\blacksquare$ : PEO ( $M_{w,PEO}=9 \times 10^5$ )/PMMA ( $M_{w,PMMA} 1.7 \times 10^5$ ),  $\diamond$ : PEO ( $M_{w,PEO}=2 \times 10^6$ ) and  $\blacklozenge$ : PEO ( $M_{w,PEO}=2 \times 10^6$ )/PMMA ( $M_{w,PMMA} 1.7 \times 10^5$ ).

PEO分子量依存性はないと結論される。

結晶化速度に関する理論的考察より、結晶ラメラの(延面)成長速度 $v$ は、

$$v = v_0 \eta(T_c) \exp(-E/\Delta T_m) \tag{2}$$

の温度依存性を持つとされている<sup>12)</sup>。ここで $v_0$ は定数、 $\eta(T_c)$ は粘性項と呼ばれる項であり、結晶性高分子のセグメントの動き易さを表す。具体的には、高分子のレオロジーの分野でよく用いられるWFL式と同等な式が用いられる<sup>13)-15)</sup>。 $E$ は結晶成長界面における2次(元)核生成のための活性化エネルギーである(Appendix I)。不均一核生成による結晶化過程のDSC測定より得られる $t_{1/2}$ の逆数は、成長速度 $v$ と本質的に同等であるとの指摘があり<sup>16)-18)</sup>(Appendix II)、もしそうであるとすると、PMMAをブレンドすることにより、 $t_{1/2}$ が影響を受けるのは、粘性項あるいは、活性化エネルギーの変化を通してということになる。 $\eta(T_c)$ については、PMMAをブレンドすることにより、ブレンドのガラス転移温度 $T_g$ は、PEOの $T_g$ よりも高くなると期待され、それに伴って $\eta(T_c)$ も変化する。しかしながら、分子量 $10^5$ 以上では、PMMAの $T_g$ は一定になるので、分子量数万程度のPMMAを除いて、本研究で用いたほとんどのPMMA(分子量 $10^5$ 以上)

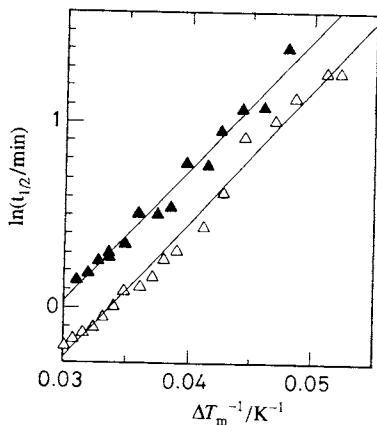


Fig.5 Arrhenius plots of half time  $t_{1/2}$  for isothermal crystallization of  $\Delta$ : PEO ( $M_{wPEO}=5 \times 10^4$ ) and  $\blacktriangle$ : PEO ( $M_{wPEO}=5 \times 10^4$ )/PMMA ( $M_{wPMMA}=1.7 \times 10^5$ ).

は、全て  $T_g$  が一定であると考えられる。このため、全分子量範囲に渡って、 $\eta(T_c)$  が異なる影響を受けているとは考えにくい。それゆえ、PMMAの分子量に依存して変化しそうなものは、活性化エネルギー  $E$  しかない。Fig.5に  $V \propto t_{1/2}^{-1}$  としてPEOとブレンドに対して求めた(2)式に基づくアレニウスプロットを示す。傾きの値は、PEOとブレンドとではほとんど同じであり、ブレンドすることにより、 $E$  が変化を受けていないことがわかった。同様の結果は、偏光顕微鏡による球晶の線成長速度の測定からも得られている<sup>18)</sup>。それゆえ、 $t_{1/2}$  の分子量依存性は、従来は単に定数と考えられていた  $v_0$  にPMMA分子量依存性があるためであることを示唆している。 $v_0$  の分子量依存性が何に基づくものであるかの詳細は現在の所不明であるが、 $v_0$  には、ブレンド中での結晶性高分子の分子分散の状態や拡散のし易さが関与していると思われる。

#### 4. 結 論

結晶性/非晶性ポリマーブレンドの結晶化過程の分子量依存性を調べるため、PEO/PMMAブレンドの結晶化過程のDSC測定を行った。その結果、①PEO/PMMAブレンドの結晶化速度は、PMMA分子量に依存して変化し、PMMA分子量の増大と共に遅くなる。②PEO/PMMAブレンドの結晶化速度は、PEO分子量には依存しない。③以上の実験事実を高分子の結晶化の速度論にしたがって解析した結果、2次(元)核生成の活性化エネルギー  $E$  がPMMAをブレンドしても変化せず、粘性項  $\eta(T_c)$  もPMMA分子量が  $10^5$  程度以上では、PMMA分子量に依存しないと考えられることから、PEO/PMMAブレンドの結晶化速度の分子量依存性は、(2)式における定数  $v_0$  の

分子量依存性によるものであることがわかった。 $v_0$  の分子量依存性の分子論的な解釈を確立するためには、DSCだけでなく、小角X線散乱をはじめとする散乱実験や、核磁気共鳴吸収、赤外分光法等、種々の測定によって、結晶構造や、分子間相互作用に関する情報が必要になってくる。今後はこうした測定とDSC測定を組み合わせた同時測定がますますその重要性を増すことになると思われる。

#### Appendix I

正確には(2)式は、

$$V = v_0 \eta(T_c) \exp(-E/RT_c)$$

と書かれるべきであり、上式における  $E$  が、2次(元)核生成の活性化エネルギーに対応する。 $R$  は気体定数である。ところが、高分子の結晶化では、活性化エネルギー  $E$  は過冷度、すなわち、平衡融点  $T_m^0$  と結晶化温度  $T_c$  の差  $\Delta T_m$  に逆比例し、

$$E = E' / \Delta T_m$$

の様に書かれることがわかっている。そこで上式を、

$$v = v_0 \eta(T_c) \exp(-E'/RT_c \Delta T_m)$$

とし、 $\Delta T_m$  の変化に較べて、 $T_c$  の変化はきわめて緩やかであり(通常の測定温度領域では)、定数と見なして差し支えないことから、改めて、 $E = E'/RT_c$  として(2)式のように書く。それゆえ、(2)式の  $E$  は、正確には、2次(元)核生成の活性化エネルギーの温度依存性を与える定数と言うべきものである。

#### Appendix II

理論的には、Avramiの式(1)式は、以下のように導かれる。線成長速度  $G$  で成長する球晶の体積は、

$$v = (4\pi/3) \{G(t-\tau)\}^3$$

となる。 $\tau$  は、結晶核(1次核)の生成した時刻である。

$\dot{N}(\tau)$  を単位体積当りの核生成速度、 $X(\tau)$  を時刻  $\tau$  における結晶化度とすると、微小時間  $d\tau$  に発生する核の数  $dn$  は

$$dn = \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau$$

となる。それゆえ、球晶どうしの衝突を無視すれば、 $X(t)$  は、

$$X(t) = (\rho_c / \rho_l) \int_0^t v(t, \tau) \dot{N}(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau$$

を満足する。 $\rho_c$ 、 $\rho_l$  は、それぞれ結晶相、液相の密度で

ある。結晶成長の初期には、上の近似はよく成り立つと考えられ、 $1-X(\tau) \approx 1$ とにおいて差し支えないと考えられることから、この時の $X$ を改めて $X'$ として

$$X' = (\rho_c / \rho_l) \int_0^t v(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau$$

を自由成長近似式と呼ぶ。球晶どうしの衝突を考慮にいられた場合、

$$dX/dX' = 1 - X$$

となることがAvramiにより示された。上式は衝突により、結晶に変換され得る領域が時間と共に、 $1-X$ の割合で減少することを示している。上式を積分すると

$$-\ln(1-X) = X'$$

より

$$1-X = \exp(-X') \\ = \exp(-(\rho_c / \rho_l) \int_0^t v(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau)$$

が得られる。3次元の球晶成長では、

$$v(t, \tau) = (4\pi/3)G^3(t-\tau)^3$$

であり、不均一核生成の場合には、

$$\dot{N}(\tau) = \bar{N}\delta(\tau)$$

とにおいて、積分範囲を、 $-\infty$ から $\infty$ まで広げてやることにより、

$$1-X = \exp(-4\pi/3)(\rho_c / \rho_l) \bar{N}G^3 t^3$$

を得る。上式は、 $A = -4\pi/3)(\rho_c / \rho_l) \bar{N}G^3$ ,  $n=3$ ととることにより、(1)式に一致する。ハーフタイム $t_{1/2}$ は $X=1/2$ となる時刻であり、このとき上式より、

$$t_{1/2}^{-3} = CG^3 \\ C = (1/\ln 2)(4\pi/3)(\rho_c / \rho_l) \bar{N}$$

となって

$$t_{1/2}^{-1} \propto G$$

を得る。球晶の線成長速度 $G$ は、ラメラの成長速度 $v$ に等しいと考えられることから、

$$t_{1/2}^{-1} \propto v$$

を得る。実験的には、文献16から18が上の関係を支持しているように思われる。

## 文献

- 1) E. Martuscelli, M. Canetti, L. Vicini and A. Seves, *Polym. Commun.* **23**, 331 (1982).
- 2) E. Martuscelli, G. Demma, E. Rossi and A. L. Segre, *Polym. Commun.* **24**, 266 (1983).
- 3) E. Martuscelli, L. Vicini and A. Seves, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **5**, 255 (1984).
- 4) E. Martuscelli, M. Paracella and W. P. Yue, *Polymer* **25**, 1097 (1984).
- 5) E. Martuscelli, D. Silvestre, M. L. Adonizio and L. Amerino, *Macromol. Chem.* **187**, 1557 (1986).
- 6) H. Ito, T. P. Russel and G. D. Wignall, *Macromolecules* **20**, 2213 (1987).
- 7) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. N. B. S.* **A66**, 13 (1962).
- 8) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1919).
- 9) M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- 10) 中浜精一, 野瀬卓平, 秋山三郎, 讚井浩平, 辻田義治, 土井正男, 堀江一之, エッセンシャル高分子科学, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1988) p.162.
- 11) 高橋正人, 長谷川純一, 下野信治, 松田英臣, 熱測定 **22**(1), 2 (1995).
- 12) M. Hikosaka and T. Seto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L332 (1982).
- 13) 高柳素夫, 楠木直, 工化誌 **62**, 587 (1959).
- 14) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Appl. Chem. Phys.* **37**, 1723 (1962).
- 15) J. H. Magill, *J. Appl. Phys.* **35**, 3249 (1964).
- 16) S. Nojima, H. Tsutsui, M. Urushihara, W. Kosaka, W. Kato and T. Ashida, *Polym. J.* **18**, 451 (1986).
- 17) M. Takahashi, H. Yoshida, S. Nojima, T. Kato and H. Matsuda, to be submitted.
- 18) M. Takahashi *et al.*, to be submitted.

## 要旨

ポリエチレンオキシド(PEO)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブレンドの結晶化過程の分子量依存性を示差走査熱量計(DSC)により調べた。結晶化速度は、PMMAの分子量( $M_{wPMMA}$ )に依存して変化し、 $M_{wPMMA}$ の増大と共に遅くなった。一方、結晶化速度は、PEOの分子量( $M_{wPEO}$ )には依存しなかった。2次(元)核生成の活性化エネルギーは、PMMAをブレンドしても変化しなかった。