

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 融点の組成・分子量依存性

高橋正人, 長谷川純一, 下野信治, 松田英臣

(平成6年6月7日受理)

Composition and Molecular Weight Dependences of Melting Point of Polyethyleneoxide (PEO)/Polymethylmethacrylate (PMMA) Blend

Masato Takahashi, Junichi Hasegawa, Shinji Shimono and Hideomi Matsuda

(Received June 7, 1994)

Melting points of crystalline/amorphous polymer blends, *i. e.*, polyethyleneoxide (PEO)/polymethylmethacrylate (PMMA) blends, were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in order to investigate dependences on composition and molecular weights of both of crystalline and amorphous components. PEO showed depression of melting point by blending PMMA. According to the equation describing dependences of melting point of crystalline/amorphous polymer blend on composition and molecular weights of component polymers derived by Nishi and Wang, this fact apparently shows that this system is compatible polymer blend with negative value of the interaction parameter χ . However, the dependences on molecular weights of PEO and PMMA did not agree the equation derived by Nishi and Wang. These experimental facts suggested that melting point of crystalline/amorphous polymer blend should be discussed not only from the view point based on thermodynamics of equilibrium but also from the dynamical view point which takes into account dynamical factor such as the mobility of polymer chain and so on.

1. 序 論

結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点については西
-Wang により熱力学的な考察がなされ、

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (1)$$

とされている。ここで T_{mb}^0 , T_{mh}^0 はブレンドと結晶性高
分子単体の平衡融点である。下付の添え字 1 および 2 は
それぞれ非晶性高分子と結晶性高分子に関する量である
ことを表わし、 u は繰り返し単位のモル当りの量である
ことを表わしている。 R は気体定数、 V はモル体積、 ΔH
は融解熱、 ϕ は体積分率 ($\phi_1 + \phi_2 = 1$)、 m は重合度、 χ は高
分子-高分子間の相互作用パラメータである。通常、高
分子系では、分子量が充分大きいものとして、分子量依
存性は無視され

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \chi \phi_1^2 \quad (2)$$

信州大学繊維学部：〒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

とされている。上式は、 χ -パラメータと非晶性高分子の体積分率のみに依存する。

結晶性高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)は、非晶性高分子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)をブレンドすることにより、融点降下を示し、(2)式から PEO/PMMA ブレンドは、 χ -パラメータが負の完全相溶系とされている²⁾。ところが、示差走査熱量計(DSC)による融点降下の測定から決定された χ -パラメータ ($\chi = -0.35$)²⁾ と中性子散乱により決定された χ -パラメータ ($\chi \sim 10^{-3}$)³⁾ では値が大きく異なることや、高温側(融液状態)で液/液相分離し、 χ -パラメータが正の値をもつと考えられる結晶性/非晶性ポリマーブレンドでも融点降下を示す例があることから⁴⁾、(2)式の正当性については検討の余地があると思われる。

西-Wang の式について、その成否を検討するためには、分子量依存性までも含めた形で(すなわち(1)式について)検討する必要がある。(1)式について検討するためには、充分分子量の低い系を選ぶ必要がある。本研究では、分子量 1,500 から 50,000 の PEO と分子量 22,000 から 170,000 の PMMA のブレンドについて、それらの融点の PEO, PMMA 双方の分子量への依存性や PMMA 組成依存性を DSC により調べ、(1)式の検討を行うことを目的とする。PEO/PMMA ブレンドでは、PMMA がアタクチックである限り液/液相分離することはないと考えられている^{2),3),5)}。

2. 実験

用いた PEO は、和光純業工業株式会社製公称平均分子量 1,500, 2,000, 4,000, 50,000 と Scientific Polymer Products 社製公称重量平均分子量 6,800 の 5 種類である。これらを分子量の低い方から順に PEO1~5 と呼ぶことにする。PMMA は Scientific Polymer Products 社製で GPC で測定したポリスチレン換算の分子量が $M_w = 22,000, 23,000, 170,000$ のものを用いた。これらを分子量の低い方から順に PMMA1~3 と呼ぶことにする。ブレンドフィルムはクロロホルム溶液からのキャスト法により得た。すなわち、所定の PMMA 重量分率となるように調整した PEO と PMMA の混合物を高分子の総重量濃度が 5wt% 以下になるようにクロロホルムに溶かして均一溶液を得た。その後、クロロホルム溶液をテフロンフィルム上温度約 50°C でキャストした。得られた乾燥フィルムは、真空下 80°C で約 10 時間更に乾燥した。最終的に得られたフィルムを測定用の試料として用いた。

PEO と PEO/PMMA ブレンドの等温結晶化過程と融点をセイコー電子工業株式会社製レオステーション SDM5500 に接続した DSC200 により測定した。等温結晶

化過程と、その後の融点測定の温度条件を以下に示す。はじめ、試料を 360K で 30 分以上保持して試料を融解し、その後、 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で等温結晶化温度まで急冷して、等温結晶化過程の発熱曲線を得た。等温結晶化終了後ベースラインを安定化させるため $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で一度 263K まで温度を下げ 5 分間保持した後 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で 383K まで昇温して融解曲線を測定した。融点 T_m は融解曲線のピーク温度として決定した。得られた融点 T_m を、Hoffman-Weeks の方法に従って、結晶化温度 T_c に対してプロットし、 $T_m = T_c$ の直線に外挿して交点を平衡融点 T_m^0 として決定した⁶⁾。

PEO と PEO/PMMA ブレンドの高次構造を調べるため、広角 X 線回折(WAXD)と小角 X 線散乱(SAXS)の測定を行った。用いた X 線発生装置は理学電機株式会社製 12kW 回転対陰極型 X 線発生装置 RU-200B である。WAXD の測定は、シンチレーションカウンターを検出器として用い、40kV, 100mA で $2\theta = 10^\circ$ から 70° の範囲で測定した。SAXS 測定はスリット幅 $70 \mu\text{m}$ のクラツキ光学系でシンチレーションカウンターを検出器として用い、50kV, 150mA で $2\theta = 0.1^\circ$ から 2.0° の範囲で測定した。X 線測定に用いた試料は、スパーサーとして用いたテフロンシートと共に、2枚のカプトンフィルムではさみこみ 353K に保った乾燥器に入れ 30 分間融解した後、予め結晶化温度に設定した試料槽へすばやく移して等温結晶化させたものである。この試料槽は試料を挿入することにより 1K 温度上昇するが、1~2 分後には設定温度に落ち着き、その後の温度制御は $\pm 0.1 \text{ K}$ である。等温結晶化終了後、試料を X 線測定用サンプルホルダーに取り付けて X 線測定を行った。

3. 結果と考察

PEO3, ならびに組成 5, 20, 30wt% の PEO3/PMMA3 ブレンドの融点 T_m の Hoffman-Weeks プロットを Fig.1 に示す。ブレンドの組成が増大するにつれて、観測される融点は低下する傾向にあり、融点降下が起こっていることがわかる。Fig.1 のデータから Hoffman-Weeks の方法にしたがって⁶⁾、PEO とブレンドの平衡融点 T_{mb}^0 , T_m^0 を求めた。 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_m^0}$ の PMMA 組成依存性を Fig.2 に示す。

既に述べたように、PEO/PMMA 系では融点降下が観測されており、このため(2)式に基づいて本系は χ パラメータが負の完全相溶系であると考え、 χ パラメータの値が評価された²⁾。しかしながら、実際に西-Wang の式が成立するか否かについては、分子量依存性も含めて議論する必要がある。

融点の PEO 分子量依存性を議論するために、様々な分子量の PEO, ならびにこれらと PMMA3 の PMMA 組成

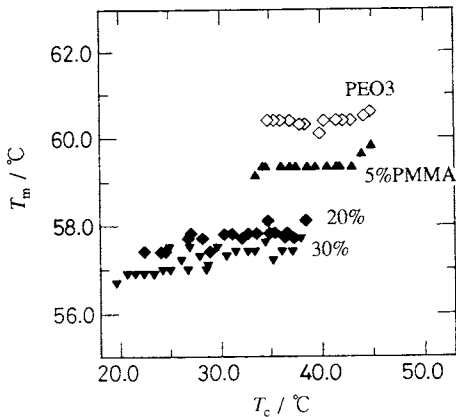


Fig.1 Crystallization temperature dependences of melting points of PEO3 (\diamond) and PEO3/PMMA3 blends with concentration equal to 5wt% (\blacktriangle), 20wt% (\blacklozenge) and 30wt% (\blacktriangledown).

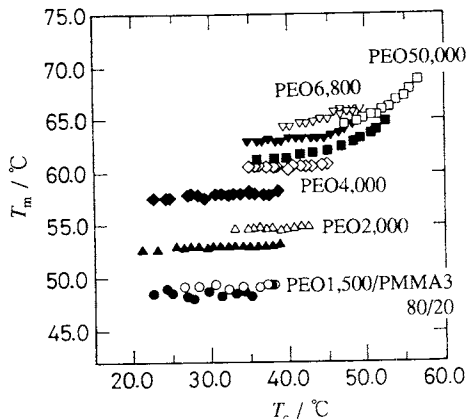


Fig.2 Crystallization temperature dependences of melting temperatures of PEOs (open symbols) and 20 PMMAwt% blends of PEO/PMMA3 (filled symbols) with $M_{wPEO}=1,500$ (\circ, \bullet), 2,000 ($\triangle, \blacktriangle$), 4,000 (\diamond, \blacklozenge), 6,800 ($\nabla, \blacktriangledown$) and 50,000 (\square, \blacksquare).

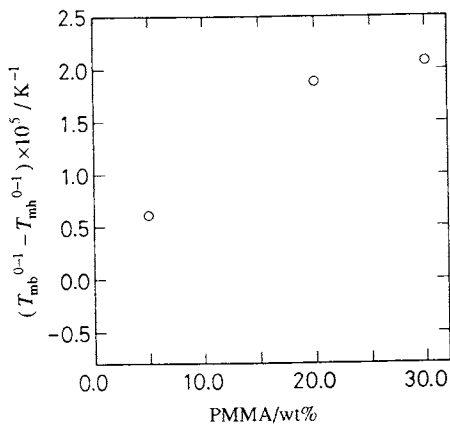


Fig.3 PMMA composition dependence of $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ for PEO3/PMMA3 blends.

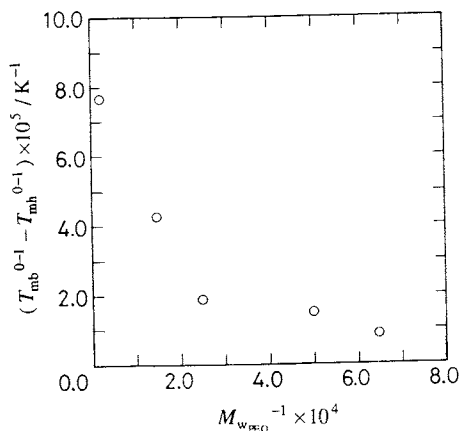


Fig.4 M_{wPEO}^{-1} -dependence of $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ for 20 PMMA wt% blends of PEO/PMMA3.

20wt%のブレンドの融点をDSCで測定した。DSC測定により得られた融点 T_m のHoffman-WeeksプロットをFig.3に示す。PEOの分子量が数千程度の低分子量領域では、 T_m の T_c 依存性は弱くはほぼ一定の T_m が得られる。PEOの分子量が増大するにつれ、 T_m の T_c 依存性は強くなり、 T_m は T_c とともに増大し、直線性からの逸脱がみられる。PEOとブレンドの融点の差は、PEO分子量が増大するにつれ増大する傾向がみられる。Fig.3のデータから、Hoffman-Weeksの方法に従って、PEOとブレンドの平衡融点 T_{mh}^0 と T_{mb}^0 を求めた。西-Wangによる結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点に関する式(1)式にしたがっ

て、 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ を $\frac{1}{M_{wPEO}}$ に対してプロットした。得られ

た結果をFig.4に示す。(1)式によれば、 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ は $\frac{1}{M_{wPEO}}$ に対して直線的に変化する。エチレンオキシドモノマーの分子量を $m_{EO}(=44)$ とすると $m_2 = \frac{M_{wPEO}}{m_{EO}}$ となるので、直線の傾きは、 $C = -\frac{RV_{2u}m_{EO}}{\Delta H_{2u}V_{1u}}(\ln\phi_2 + \phi_1)$ となる。Fig.4は $M_{wPEO}^{-1} \sim 2 \times 10^{-4}$ での1点を除いて、直線的に変化しているともとれるが、 C は正の値でなければならず、このためFig.4は(1)式で説明することはできない。

西-Wang の式が成立するためには、いくつかの前提がある⁷⁾。(1)式は、①結晶は平衡状態にある。②融解は平衡状態に近い状態で行われる。③ PMMA の存在により、結晶格子、ラメラの厚さなど、結晶系が変化しない。という条件のもとに成立している。①については平衡融点の求め方に問題があるかもしれない。高分子の結晶化は、通常、融点より 10K 以上低い温度で起こる。すなわち、高分子の結晶化は、過冷却液体からの結晶化である。過冷却液体状態から生成する高分子結晶のラメラ厚は結晶化温度 T_c に依存し、平衡融点からの温度差 $\Delta T (= |T_m^0 - T_c|)$

が小さい程大きくなる。本来、結晶の融点とは、大きさ無限大の結晶に対して定義されるものである。本研究で平衡融点の値を算出するために行った Hoffman-Weeks の方法とは、ラメラ厚 l が無限大での融点(平衡融点)を算出するための外挿法を用いた決定法である⁶⁾。本研究では、 T_m の T_c 依存性に対して単純な直線の変化を仮定し、直線外挿を行って平衡融点を求めた。しかし、PEO の分子量が大きくなるほど、 T_m の T_c 依存性に直線からの明らかな逸脱がみられ、得られた平衡融点の信頼性については問題がある。様々な結晶化温度 T_c で結晶化させた PEO とブレンドの融点 T_m から $\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mh}}$ を計算し、各ブレンドに対する $\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mh}}$ の平均値をデータのバラツキの範囲を示すエラーバーと共に Fig.5 に示す。平衡融点を求め

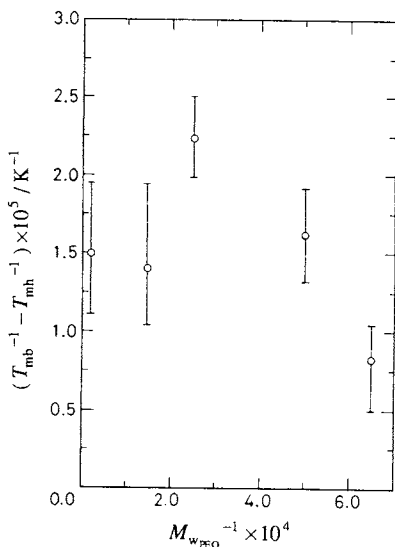


Fig.5 $M_{w,PEO}^{-1}$ -dependence of $\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mh}}$ for 20 PMMA wt% blends of PEO/PMMA3.

るための Hoffman-Weeks の方法も外挿にたよった方法である以上完全なものではなく、本研究で得られたブレンドの平衡融点の PEO 分子量依存性が外挿法の問題である可能性もある。実際、外挿値ではなく、 T_m の実測値を用いた Fig.5 では、Fig.4 に較べて融点降下の度合は小さく、外挿によって融点の差がより広がっていることがわかる。Fig.5 においても、Fig.4 と同じ傾向を示しているようにも見えるので、融点降下の PEO 分子量依存性が外挿により生じた人為的なものであると言い切るの難しいがその可能性を完全に否定することはできないと思われる。

②については、融点の測定法に問題があるかもしれない。DSC による融点測定は、一定昇温速度のもとに行われる。高分子の場合、低分子に較べて拡散しづらいため融解はゆっくり進行し、融解速度は温度に依存して変化する⁸⁾。このため、昇温速度 0 の極限においてのみ、真に正しい融点を測定することができる。PEO/PMMA ブレンドでは、PMMA をブレンドすることにより、PEO の結晶化速度は遅くなる。それゆえ、融解速度も PMMA をブレンドすることで遅くなるであろうと予測される。もしも PEO の融解速度に対するブレンドの融解速度の低下が PEO の分子量が低くなるにつれて大きくなるならば、PEO の分子量が低いほど、DSC 測定により得られたブレンドの融点は見かけ上高くなり、Fig.4 の様な分子量依存性が得られ得る。いくつかの分子量の異なる PEO、並びにそれらと PMMA3 の PMMA 組成 20wt% のブレンドの等温結晶化のハーフタイム $t_{1/2}$ の結晶化温度 T_c への依存性を Fig.6 に示す。PMMA をブレンドしたことによる結晶

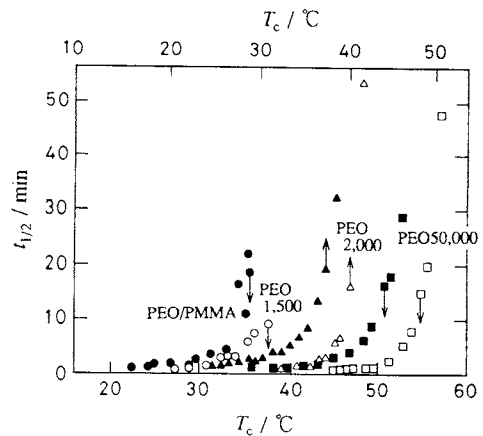


Fig.6 Crystallization temperature dependences of half times of crystallization, $t_{1/2}$, for PEOs (open symbols) and 20PMMAwt% blends of PEO/PMMA3 (filled symbols) with $M_{w,PEO} = 1,500$ (○, ●), 2,000 (△, ▲) and 50,000 (□, ■).

化速度の低下は、どちらかというとも分子量の低い PEO の方が小さい傾向にある。融解速度の低下と結晶化速度の低下が、 $M_{w,PEO}$ 依存性に関して同じ傾向を持つと考えるのが自然であると考えられる。したがって、融点降下の $M_{w,PEO}$ 依存性は融点の測定法の問題ではないと考えられる。

③の可能性については、WAXD と SAXS の測定を行ってブレンドしたことによる構造の変化を検討した。先にも述べたように、本来、融点とは、大きさが無限大と見なし得る結晶に対してのみ定義され得る量である。それにもかかわらず、高分子は有限サイズの結晶しか作り得ず、この点で、通常我々が測定する高分子結晶の融点は、その物質に固有の融点(平衡融点)ではない。もしもブレンドしたことにより、系中の結晶ドメインのサイズが変化し、その程度が $M_{w,PEO}$ に依存するならば、融点 T_m の結晶化温度 T_c への依存性も $M_{w,PEO}$ に依存して変化する。このとき、前述のように、平衡融点の決定法が確かなものではないということもあり、外挿により決定された平衡融

点の逆数の差 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ の値が見かけ上分子量に依存して変化することもあり得る。Fig.7 に PEO2 に対して得られた WAXD パターンを示す。ブレンドの回折パターンも全く同様のものであり、ブレンドすることにより、結晶構造は変わらないと考えられる。回折ピークの幅は、結晶の乱れによって生じるものであり、結晶の乱れによって回折ピークを与える面の周期性が低下して、その面の周期性を維持する距離が小さくなれば回折ピークの幅は増加する。Scherrer によれば、回折ピークの半価幅 ΔX は、面の周期性を維持する距離(結晶子サイズ) D と

$$\Delta X = 0.94\lambda / D \cos \theta$$

の関係にある⁹⁾。ここで 2θ は回折角であり、 $\lambda(=1.5418\text{\AA})$ は X 線の波長である。PEO は、結晶の a, b, c 軸方向に、

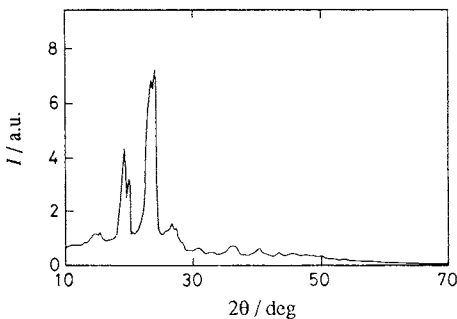


Fig.7 X-ray diffraction pattern of PEO2 crystallized at $T_c = 38^\circ\text{C}$.

Table 1 Miller indices of diffractions at scattering angle 2θ and the angles α between c-axis and the normal vectors of crystal surfaces.

2θ	Miller Index	α
19.2	(1, 2, 3)	90.0
35.3	(1, 2, 4)	29.2
36.1	(2, 4, 4)	48.1
36.2	(3, 2, 4)	42.0
36.3	(1, 2, 7)	17.7

Table 2 Half widths ΔX of diffraction peaks at $2\theta=19^\circ$ and 35° for samples crystallized at T_c .

Sample	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta X(2\theta=19^\circ)$ /deg	$\Delta X(2\theta=35^\circ)$ /deg
PEO1	35	1.224	1.672
PEO1/PMMA3	35	1.334	1.803
PEO2	38	1.121	1.582
PEO2/PMMA3	38	1.239	1.381
PEO5	53	1.230	1.218
PEO5/PMMA3	53	1.200	1.330

それぞれ 7.51A, 13.35A, 19.90A の大きさを持ち、 $\beta=118.6$ deg の単斜晶であることがわかっている¹⁰⁾。PEO とブレンドの結晶子サイズを調べるために、 $2\theta=19$ deg 付近と、 35 deg 付近の回折ピークを用いることにした。それぞれの回折ピークを与える結晶面の Miller 指数と結晶面の法線方向が c 軸となす角度を Table 1 に示す。 $2\theta=19$ deg の回折ピークは、(1,2,0)面からの反射であり、この面の法線方向と c 軸とは直交するのでこの回折ピークを c 軸と垂直方向の結晶子サイズの指標として用いることにした。これに対して、c 軸と直交する(c 軸と法線方向の向きが一致する)面からの回折ピークで、比較的大きな回折強度を持ち、他の回折ピークの影響を受けることなく単独で存在するピークは存在しない。それゆえ c 軸方向の結晶子サイズを決定することはできない。ここでは、c 軸方向と面の法線方向が比較的小さな角度を持つようないくつかの面からの回折が集まって、見かけ上独立したピークを形成している $2\theta=35$ deg 付近の回折ピークを c 軸方向の結晶子サイズの指標として用いることにした。Table 2 にくつかの PEO と PMMA 組成 20wt% の PEO/PMMA3 ブレンドの $2\theta=19$ deg と 35 deg の回折ピークの半価幅を示す。どちらの回折ピークも PEO とそのブレンドで半価幅の値は実験誤差の範囲内で一致した。それゆえ、少なくとも、WAXD によって調べられる構造のスケールでは、PEO とブレンドで、結晶構造や大きさに相違はみられなかった。次にいくぶん大きな空間スケールでの PEO とブレンドの結晶構造の相違を調べるために、SAXS 測定を行った。

PEO2, PEO5とそれらのブレンドのSAXSパターンをそれぞれ Fig.8 と Fig.9 に示す。PEO5では、大きなピークが一つ観測され、それより広角側に、shoulderとして、ピークらしきものが観測される。温度によっては、これがもう少し明瞭なピークとして観測されることもある。最大

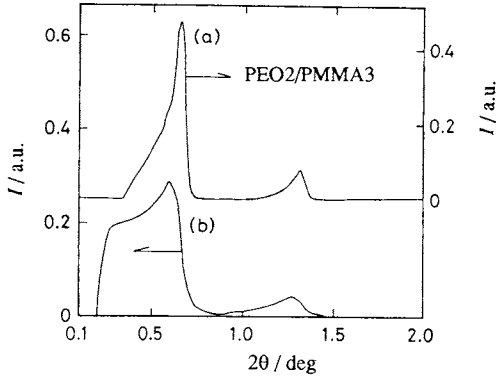


Fig.8 SAXS patterns of PEO2 (a) and PEO2/PMMA3 blends crystallized at $T_c = 38^\circ\text{C}$.

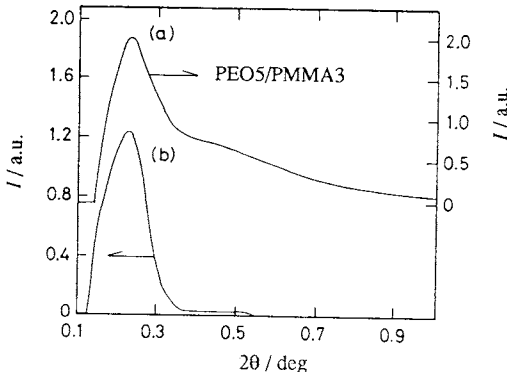


Fig.9 SAXS patterns of PEO5 (a) and PEO5/PMMA3 blends crystallized at $T_c = 53^\circ\text{C}$.

ピークを与える波数から求められる長周期 L は、折り畳み鎖結晶のラメラと、ラメラ間の非晶領域とからなる構造の周期に対応すると考えられる⁹⁾。一方、分子量の値が 8,000 以下の PEO では、分子量 50,000 の PEO5 の場合とは異なり、明瞭な複数種の散乱ピークが観測される。分子量分布の狭い、低分子量の単分散 PEO では、結晶化によって、系内に分子鎖の折り畳み回数 n が、 $n=0, 1, 2, \dots$ 等の整数回折り畳まれた折り畳み鎖結晶(Integral Folding Crystal)(ただし $n=0$ の時は伸び切り鎖結晶(Extended Chain Crystal)になる)が生成することがわかっている^{11),12)}。本実験で観測されたいくつかの明瞭なピークもこうしたいくつかの結晶が系内に形成されているためであると思われる。測定を行ったいくつかの PEO と PMMA 組成 20wt% の PEO/PMMA3 ブレンドについて、SAXS パターンの散乱ピークから読み取った長周期 L の値を Table 3 に示す。得られた L の値は、PEO とブレンドとでほとんど等しいか、ブレンドでいくぶん大きな値が得られている。PMMA をブレンドすることにより、電子密度分布が変化し、非晶領域が幾分増大し、その分だけ長周期も増大するはずである。それゆえ、得られた結果について断定的な結論を下すわけにはいかないが、SAXS により調べられる空間スケールにおいても、結晶ドメイン、特にラメラの厚みに明かな差があるとは思われない。したがって、より大きな空間スケールで構造変化が起きている可能性は否定できないが、PEO/PMMA ブレンドの融点降下の PEO 分子量依存性に関して、少なくとも X 線を用いて調べることのできる空間スケール(数Å~数百Å)での考察では③の問題であることを指摘するには至らなかった。

PEO3, ならびに PEO3 と様々な分子量の PMMA との PMMA 組成 20wt% のブレンドの Hoffman-Weeks プロットを Fig.10 に示す。PMMA の分子量が増大するにつれ、融点が降下しているのがわかる。(1)式に

$$\text{よれば, } \frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0} \text{ は } \frac{1}{M_{w,PMMA}} \text{ に対して直線的に変化する}$$

Table 3 2θ and long period L of SAXS peaks.

Sample	$T_c / ^\circ\text{C}$	$2\theta/\text{deg}$	L/nm	$n=0a$		$n=1a$	
				$2\theta/\text{deg}$	L/nm	$2\theta/\text{deg}$	L/nm
PEO1	35			0.838	10.5	1.684	5.2
PEO1/PMMA3	35			0.787	11.2	1.651	5.4
PEO2	38			0.664	13.7	1.305	6.8
PEO2/PMMA3	38			0.581	15.2	1.243	7.1
PEO5	53	0.230	38.4				
PEO5/PMMA3	53	0.234	38.4				

a. The value of n corresponds to the number of holding of polymer chain in the crystal lamella.

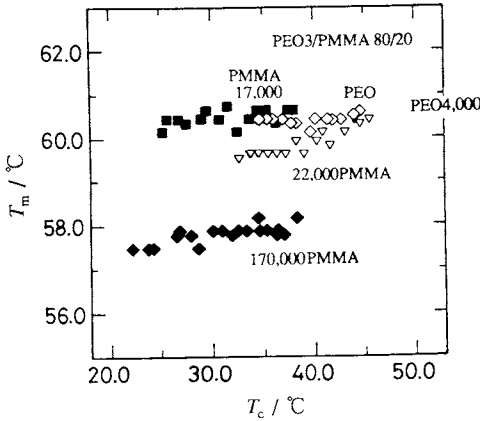


Fig.10 Crystallization temperature dependences of melting points of PEO3 (◇) and 20PMMAwt% blends of PEO3/PMMA with $M_{wPMMA} = 17,000$ (■), 22,000 (▽) and 170,000 (◆).

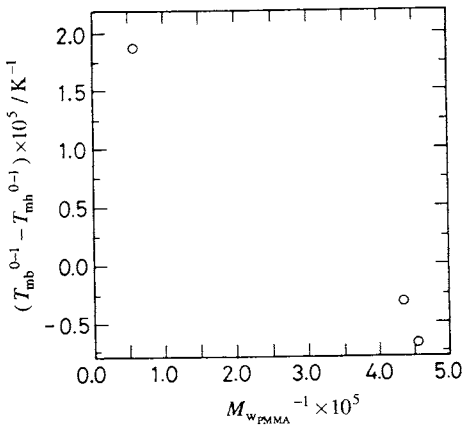


Fig.11 M_{wPMMA}^{-1} -dependence of $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ for 20 PMMA wt% blends of PEO3/PMMA.

る。メタクリル酸メチルモノマーの分子量を $m_{MMA} (=100)$ とすると、 $m_1 = \frac{M_{wPMMA}}{m_{MMA}}$ となるので直線の傾きは $c' = \frac{RV_{2u}m_{MMA}}{\Delta H_{2u}V_{2u}}\phi_1 > 0$ となる。 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ の $\frac{1}{M_{wPMMA}}$ 依存性を Fig.11 に示す。ここでも、PEO 分子量依存性の場合と同様に、 $\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_{mh}^0}$ の PMMA 分子量依存性は西-Wang の式と異なる結果がえられた。

本実験より、組成依存性のみを限り、西-Wang の式とよい一致を見せているように見える PEO/PMMA ブレンドの融点も、分子量依存性に関しては、全く合わないこと

がわかった。

PEO/PMMA ブレンドの融点の分子量依存性が西-Wang の式で説明できなかった原因として、西, Wang が行った議論そのものが間違っていたという可能性について考えてみる。西と Wang は、ポリマーブレンドの平衡融点においては、結晶状態にある結晶性高分子のモノマーの化学ポテンシャル μ_{2u}^c と結晶性高分子単体の融液状態におけるモノマーの化学ポテンシャル μ_{2u}^0 との差

$$\mu_{2u}^c - \mu_{2u}^0 = -\Delta H_{2u} \left(1 - \left(T / T_{mh}^0 \right) \right)$$

が、ブレンドの液体状態における結晶性高分子のモノマーの化学ポテンシャル μ_{2u}^i と μ_{2u}^0 の差

$$\mu_{2u}^i - \mu_{2u}^0 = \frac{RTV_{2u}}{V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \left((1-\phi_2) - \chi(1-\phi_2)^2 \right) \right] \quad (3)$$

に等しいとした。上の2式よりブレンドの平衡融点 T_{mb}^0 においては、

$$-\Delta H_{2u} \left(1 - \left(T_{mb}^0 / T_{mh}^0 \right) \right) = \frac{RT_{mb}^0 V_{2u}}{V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \left((1-\phi_2) + \chi(1-\phi_2)^2 \right) \right]$$

が成り立つとして(1)式が導かれた。ここで述べた西と Wang の議論に問題があるとすれば、(3)式において、 $\mu_{2u}^i - \mu_{2u}^0$ に Flory-Huggins-Scott(以下 FHS と略す)の自由エネルギーを用いた点であると考えられる。これは平均場理論の枠内で導き出された自由エネルギーであり、高分子鎖のつながりによる長距離相関を無視した近似のもとで導き出されている¹³⁾。これまで、高分子溶液等に関する研究から FHS 理論は、希薄溶液に対しては、よい近似ではないが、濃厚系に対してはよい近似で成立することが知られている¹⁴⁾。したがって、ポリマーブレンドの融点を考察する場合には、FHS 理論はよい近似で成立すると考えられ、FHS の自由エネルギーを用いた点に誤りがあるとは考えにくい。

本実験では、PEO, PMMA ともにどちらの分子量を変化させても、分子量が増大するにつれ融点降下の度合は大きくなった。分子量を大きくすることで、高分子鎖同志にはからみ合いに基づく相互作用が強くなる。結晶化の際にはからみ合いによる束縛のがれて結晶核に取り込まれる必要があることを考え合わせると、1本の分子鎖当りの他の分子とのからみ合いの数が増大すればする程、結晶化が困難になると考えられる。どのような困難が生じるかについての具体的な可能性について考える。例えば、高分子の分子量が増大すればする程、結晶の中

に欠陥が導入される可能性は高くなる。しかしながら、WAXDによる実験の結果は、PMMAをブレンドしても結晶面の周期性を変化させないことを示しており、分子量の増大(PEO, PMMA共に)と共に欠陥が増えているという証拠はない。次に考えられる可能性としては、結晶化の進行に伴って、結晶ラメラの外に排出されるPMMAの濃度が、結晶ラメラの周囲で、高くなることによる影響が挙げられる。WAXDより、PEOの結晶構造はブレンド中でもPEO中におけるそれと全く同じであり、偏光顕微鏡観察下では、液/液相分離により、PMMA濃度の高い液相領域が形成された様子もないことから¹⁵⁾、ブレンド中では、PEOの結晶化に伴って、PMMAは結晶ラメラに取り込まれることなく、結晶ラメラ間の非晶領域に排出されると考えられる。このため、PEOの結晶化が進行するにつれ、結晶ラメラの周囲にPMMA濃度が極端に高い領域が形成されると考えられる。PMMAは、単体では、 $T_g=378\text{K}$ にガラス転移温度を持ち、 $T_g=220\text{K}$ のPEOに較べて非常に拡散しにくい(易動度が低い)高分子であるということが出来る。結晶ラメラ外におけるこのようなPMMA濃度の高い領域は、ガラス状態に近い硬い領域を形成すると考えられ、結晶ラメラの成長を著しく阻害するはずである。PMMAの分子量を高くすればする程、またPEOの分子量を高くして、系の粘性を増加させればさせる程、PMMAは系中できわめて拡散しづらくなる。このため、分子量の増加(PEO, PMMA共に)と共に、結晶ラメラ周辺には、PMMA濃度の高い領域が形成され易くなる。このような領域が結晶ラメラの成長を阻害する結果として、WAXD, SAXSで調べることのできる数A~数百Aのスケールでは結晶構造に大きな差がなくても、分子量を上げれば上げる程、系内に形成される結晶ドメインのより大きな空間スケールでの構造(または周期性)が影響を受けるかも知れない。実際、我々の行った、より分子量の高いPEOとPEO/PMMAブレンドの結晶化過程の放射光小角X線散乱(SR-SAXS)の測定では、スリット光学系での測定に較べて、精度良く電子密度相関関数を求めることが可能であり、以下のような興味深い知見がえられた¹⁶⁾。すなわち、PMMAをブレンドすることにより結晶ラメラ間の非晶領域の厚みの分布が広がる傾向にあり、その結果、結晶ラメラは、歪を受けながら成長しているらしいことがわかった。Fig.8では、PMMAをブレンドすることにより散乱ピークの形状がブロードになっている。このことは、ラメラと非晶領域とからなる構造の周期性に分布が生じていることを示していると考えられる。散乱ピークの形状に関するFig.8の変化が、SR-SAXS測定で得られた電子密度相関関数の上述の変化に対応しているとするならば、PEO, PMMAの分子量が増大する

につれ、結晶ラメラは歪を受けながら成長せざるを得なくなり、その結果、熱力学的に不安定にならざるを得ないと考えられる。このような長距離スケールでの構造変化が、融点 T_m の結晶化温度 T_c への依存性を変化させ、このことと、場合によっては平衡融点を求めるための外挿という操作がもたらす人為的な誤差も影響して、見かけ上熱力学的考察とは異なった結論が得られた可能性がある。

西-Wangの式が適用可能な理想的な系というのはむしろ存在しづらいのが普通であると考えべきである。結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点を考えるためには(とりわけ分子量依存性を議論する際には)、静的な(平衡論的な)議論だけではなく、分子の拡散し易さ(易動度)等、動(力学)的な因子を取り入れた議論が必要になると考えられる。

文 献

- 1) T. Nishi and T. Wang, *Macromolecules* **8**, 909 (1975).
- 2) E. Martuscelli, G. Demma, E. Rossi and A. L. Segre, *Polym. Commun.* **24**, 266 (1983).
- 3) H. Ito, T. P. Russel and G. D. Wignall, *Macromolecules* **20**, 2213 (1987).
- 4) S. Nojima, Y. Terashima and T. Ashida, *Polymer* **27**, 1007 (1986).
- 5) S. Shimada, K. Kashima, Y. Hori and H. Kashiwabara, *Kobunshi Ronbunshu* **47**, 379 (1990).
- 6) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. N. B. S.* **A66**, 13 (1962).
- 7) L. A. Utracki, "POLYMER ALLOYS AND BLENDS Thermodynamics and Rheology", Carl Hanser Verlag, Munich/FRG (1989). 邦訳は、西敏夫訳, "ポリマーアロイとポリマーブレンド", 東京化学同人, 東京 (1991).
- 8) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Volume 3 Crystal Melting, ACADEMIC PRESS, New York (1980), P22.
- 9) 宮坂啓象, "繊維・高分子測定法の技術", (繊維学会編), 朝倉書店, 東京(1985), P169.
- 10) E. Bortel, S. Hodrowicz and A. Bello, *Polymer* **22**, 43 (1981).
- 11) A. J. Kovacs and A. Gonthier, *Kolloid z. u. z. Polymere* **250**, 530 (1972).
- 12) S. Z. D. Cheng, A. Zhang, J. Chen and D. P. Heberer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **29**, 287 (1991).
- 13) P. J. Flory, "PRINCIPLES OF POLYMER

- CHEMISTRY", Cornell University Press, Ithaca and London (1953). 邦訳は, 岡小天, 金丸競訳, "高分子化学 下", 丸善株式会社, 東京 (1956) 第 12 章.
- 14) P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca and London (1979). 邦訳は, 久保亮五監修, 高野宏, 中西秀共訳, "高分子の物理学—スケーリングを中心にして—", 吉岡書店, 京都, (1984).
- 15) M. Takahashi *et al.*, to be published.
- 16) M. Takahashi *et al.*, to be published.

要 旨

結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点が結晶性, 非

晶性双方の成分の分子量や組成にどのように依存するのかを調べるために, ポリエチレンオキシド(PEO)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブレンドの融点を示差走査熱量計(DSC)で測定した。PMMA をブレンドすることで, PEO/PMMA ブレンドは融点降下を示した。結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点に関する西-Wangの式によれば, 本系が χ -パラメータが負の完全相溶系であることを示しているが, PEO, PMMA 双方の分子量への依存性については, 西-Wang の式で説明することができなかった。これらのことは, 結晶性/非晶性ポリマーブレンドの融点を考える場合, 平衡系の熱力学に基づいた平衡論的な議論だけでは不十分で, 系内の高分子鎖の動き易さ等を考慮した動力学的な因子を考慮に入れる必要があることを示唆している。