


 解説

熱分析による高分子ブレンド系の混合状態評価

鄭先玲, 吉田博久

(受取日: 2007年9月17日, 受理日: 2007年10月10日)

Mixing State Analysis of Polymer Blends by Thermal Analysis

Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida

(Received September 17, 2007; Accepted October 10, 2007)

The mixing state of polymer blends including the blend with block copolymers were analyzed by "crystallization dynamics method" using DSC and DSC-FTIR methods. The nucleation rate (N^*), the crystal growth rate (G^*) and the growth rate of conformation (G_c^*) of crystalline portion in blends were evaluated from the DSC endothermic peak and the absorbance change at a given wavenumber of IR spectra observed during the isothermal crystallization. The relationship between blend fraction and the chemical potential function evaluated from the degree of super-cooling at a given G^* showed the interaction between polymers and the position of co-existence curve in the phase diagram. The relationship between G^* and G_c^* gave the concentration fluctuation of blend fraction in the partially miscible phase. The crystallization dynamics method evaluated the mixing state in the nano-meter scale phase formed by amphiphilic block copolymer blends.

Keywords: Polymer blend; Block copolymer; Crystallization; Nucleation rate; Crystal growth rate; Conformation growth rate; Miscibility

1. はじめに

高分子ブレンドや共重合は、単一高分子では実現できない物性を発現する期待から長い間研究が行われてきた。特に、相溶系ブレンド (Alloy), ミクロ相分離系ブレンド (Blend) や高分子-無機複合体 (Composite) は、高分子ABCと呼ばれる新規材料開発には重要な手法である。¹⁾ 高分子-無機複合体では、分散する無機物がガラス繊維のように異方性のmmサイズから等方性のナノ粒子になることで、高分子の物理的な性質のみならず化学的な性質へも影響を及ぼすようになった。²⁾ 一般には、高分子同士をブレンドしても分子量が大きいので混合エントロピーの寄与が期待できないため、ほとんどの組み合わせで混合せずに液-液相分離に相当するマクロな相分離が起こる。マクロ

相分離ブレンド系では相分離界面で分子同士の絡み合いが希薄になるため、力学的性質は成分高分子よりも良くなる。しかし混合する高分子間に水素結合のような引力的相互作用が働く場合は、その大きさによって相溶系あるいはミクロ相分離系になり、成分高分子とは異なる様々な性質が発現するようになる。引力的相互作用が働く高分子ブレンド系 (発熱系) では下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図が、斥力的相互作用が働く系 (吸熱系) では上限臨界共溶温度 (UCST) 型の相図を描くことになる。例えばUCST型の相図を持つポリスチレン (PS) /スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SB) ブレンドでは、スチレン樹脂の内部にブタジエン相が μm サイズで相分離し均一に分散して、耐衝撃性が大きく改善される。これは、互いに混合しないブタジエン相とスチレン相の界面にSB分子鎖

が両相を横断して安定な界面を形成するためである。PS-SB ブレンド系は耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) として知られているが、 μm サイズの相分離であるためPSが持っていた透明性は失われる。透明性を保ちながら力学特性を完全するため、結晶性のシンジオタクチックPS (*syn*-PS) あるいはアイソタクチックPS (*iso*-PS) をPSとブレンドする方法が試みられていて、ガラス転移温度が低い *iso*-PS はSB と同様の耐衝撃性の向上が期待される。

ブレンドとは異なり互いに混合しない成分を共有結合した共重合体では、ランダム共重合体は相溶し均一相を共重合組成や温度に関わらず形成するのに対し、ブロック共重合体は共重合組成や温度に依存したマイクロ相分離構造を形成する。ブロック共重合体では共重合成分が分子内相分離して分子の回転半径サイズの相 (球状ミセル, 棒状ミセル, ラメラ) を形成し、さらに nm サイズの規則配列 (体心球状ミセル, 六方晶シリンダー, 積層ラメラ) を形成する。分子内相分離を効果的に生じさせるため、共重合成分高分子間には斥力的相互作用が働く組み合わせが用いられる。従って、多くのブロック共重合体ではUCST型の相図を示す。³⁾ 共重合成分の組み合わせと共重合組成によって規則配列が決まり、成分の重合度によって規則配列のサイズが $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ まで変化させることが可能である。マイクロ相分離構造の中にさらに階層構造を形成する目的で、ブロック共重合へのブレンドが行われている。PS とポリエチレンオキシドのブロック共重合体 (PS-*b*-PEO) はPEOが六方晶シリンダーを形成する。PS に対しては斥力的相互作用しPEOに引力的相互作用を持つポリメタクリル酸メチル (PMMA) をPS-*b*-PEOにブレンドすると、PEOシリンダー内部にPMMAが局在化した構造となる。これに真空紫外線を照射するとPMMAが分解して空孔を持つナノシリンダー配列を作成することができる。⁴⁾

ブレンド系の相状態や混合状態を評価するために、光中性子、X線などの散乱法、核磁気共鳴や赤外分光などの分光法と共に熱分析が利用されている。融解温度あるいはガラス転移温度の組成依存性から相状態や混合状態を評価できるため、熱分析は最も利用されている手法である。本稿では、熱分析による高分子ブレンドや共重合体ブレンドの混合状態の評価を解説する。

2. 熱力学的アプローチ

高分子ブレンド系や共重合ブレンドの固体状態での相構造は、液-液相分離の共存曲線と融解温度あるいはガラス転移温度との関係で決まる。引力的相互作用が働く二成分ブレンド系の相図をFig.1に示す。Fig.1(a)の相溶系では、LCST型の共存曲線 (実線) は成型過程での最高温度 (T_s) や融解温度 (T_m) よりも高い温度にあり、成型過程でも

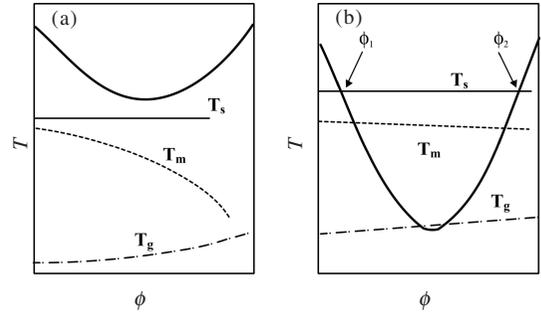


Fig.1 Schematic drawings of phase diagram for binary system including crystalline component in miscible system (a) and immiscible system (b).

ブレンド系は均一相として存在する。一方、Fig.1(b)のように T_s や T_m さらにはガラス転移温度 (T_g) が共存曲線と交差する場合は、成型過程で相分離が起こり非相溶系となる。

二成分系の高分子ブレンドや共重合の混合状態を評価するには、統計熱力学に基づく融解温度の組成依存性を表すFlory-Huggins式⁵⁾やNishi-Wang式⁶⁾が、またガラス転移温度 (T_g) の組成依存性に関する正則溶液モデルに基づくGordon式,⁷⁾ Cauchman式,⁸⁾ 拡張Gordon-Taylor式⁹⁾がある。

ブレンドの融点 (T_m) は純高分子の平衡融点 (T_m^0) と次式で関連づけられる。⁶⁾

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_2}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_2 - \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (1)$$

ここで、添字1,2は高分子成分を示し、2が測定対象となる結晶性高分子である。 V_u と ΔH_u は高分子のモル体積とモル融解エンタルピーを示し、 m と ϕ は重合度と体積分率を、 χ_{12} は高分子間の相互作用パラメータである。高分子ブレンドでは重合度が大きいので $m_1 \approx m_2 \rightarrow \infty$ と見なすことができるので、(1)式は次のようにまとめることができる。

$$\frac{T_m}{T_m^0} = 1 + \left(\frac{RT}{V_{1u}} \chi_{12} \right) \left(\frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \right) \phi_1^2 \quad (2)$$

T_m と ϕ_1^2 のプロットの傾きから T_m^0 と χ_{12} が求まるが、 V_u と ΔH_u の不確かさから(2)式を用いて χ_{12} が評価されたブレンド系は少ない。

Cauchman式は共重合やブレンドでの可塑効果を表したもので、次式で表される。⁸⁾

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (3)$$

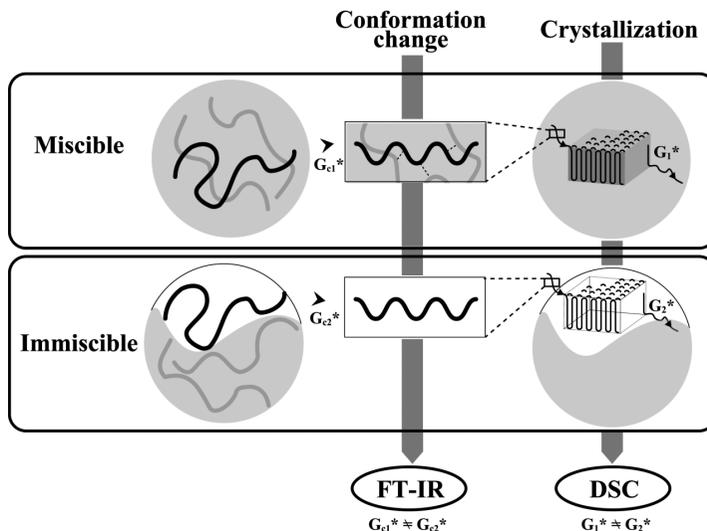


Fig.2 Schematic images of crystallization in miscible and immiscible blends. Crystallization occurs in homogeneous mixed phase in miscible blend, nucleation and crystal growth process are influenced by blend content. Crystallization in immiscible blend occurs in phase separated phase, nucleation and crystal growth process are free from blend content.

ここで、 w と ΔC_p は重量分率と T_g における熱容量のジャンプである。強い引力的相互作用が働くブレンド系では、相互作用に関するフィッティングパラメータ (q) を導入した拡張 Gordon-Taylor 式が提案されている。⁹⁾

$$T_g = \frac{w_1 \Delta \alpha_1 T_{g1} + w_2 \Delta \alpha_2 T_{g2}}{w_1 \Delta \alpha_1 + w_2 \Delta \alpha_2} + q w_1 w_2 \quad (4)$$

$\Delta \alpha$ は T_g におけるガラス状態と過冷却液体状態の熱膨張係数の差である。

融点やガラス転移温度の組成依存性から混合状態を評価できるのは分子レベルで混合している相溶系で、材料として関心が持たれているミクロ相分離系の混合状態を評価する方法が必要となる。我々は、結晶性高分子を含むブレンド系で部分相溶系を包括する混合状態を評価する方法として、結晶化ダイナミクス法を提案してきた。¹⁰⁻¹²⁾ この方法は、結晶化速度や活性化エネルギーといった速度論的解析ではなく、結晶化過程を核生成過程と結晶成長過程に分離し、各過程の速度と生成した結晶の表面自由エネルギーの組成依存性から混合状態を評価する方法である。相溶系と非相溶系で生じる結晶化過程を **Fig.2** に示した。非相溶系では結晶化は均一相で進行するので、核生成や結晶成長は結晶成分の分子鎖がブレンド相手の分子から相互作用を受けている場で起こる。そのため核形成速度 (N^*)、結晶成長速度 (G^*)、結晶の表面自由エネルギー (σ) は、結晶化温度のみならず組成に依存する。一方、部分相溶系や

非相溶系ブレンドでは相分離した相で結晶化が進行するため、 N^* 、 G^* 、 σ は組成にはほとんど依らない。**Fig.1(b)** に示すように熔融状態で相分離が進行する場合、相分離後の組成は温度で決まる。結晶化測定の際に熔融状態で保持する温度 (ϕ_1) を決めておけば、相分離を起こす組成範囲では結晶化が起こる相の組成は一定になる。 N^* 、 G^* 、 σ の組成依存性を詳細に検討すれば、 T_g における結晶成分リッチ相の組成 (ϕ_1) を見積もることができる。これによって相図での共存曲線の位置を予想することができ、混合状態の評価が可能となる。結晶化ダイナミクスを利用して、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)/ポリメタクリル酸エステル系,^{10,13,14)} ナイロン系,^{15,16)} PS ブレンド系¹⁷⁾ の混合状態を解析した。

3. 結晶化ダイナミクスの解析

Turnbull-Fisher の結晶化理論¹⁸⁾ では、結晶核生成頻度 (N^*) の温度依存性は次式で示される。

$$N^* = N_0^* \exp \left[- \frac{s T_m^2}{T(T_m - T)^2} \right] \quad (5)$$

$$s = A \left(\frac{2 \sigma_e \sigma_u^2}{R \Delta H_m^2} - \frac{T \log(V_a \sigma_e)}{\Delta H_m^2} \right) \quad (6)$$

ここで、 N_0^* 、 A 、 V_a は温度に依存しない核形成定数、定数、非晶成分の体積分率で、 σ_e と σ_u は板状結晶の横面と

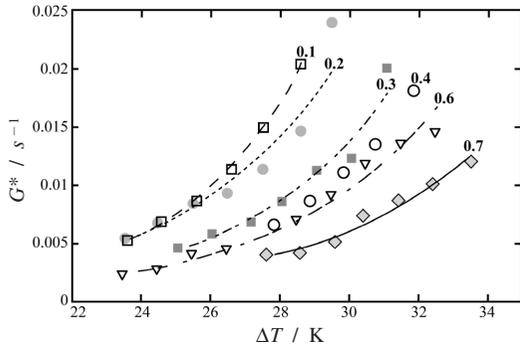


Fig.3 Temperature dependence of crystal growth rate (G^*) of *syn*-PS/*at*-PS blend system with various blend content. The numbers in figure indicate blend content of *at*-PS.

折り畳み面の表面自由エネルギーである。高分子結晶の沿面成長速度は、Lauritzen-Hoffman理論¹⁹⁾では成長面での二次核形成速度と二次核の沿面成長速度によって表され、結晶成長速度 (G^*) は次式で示される。

$$G^* = G_0^* \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{kT_m^2}{T(T_m - T)^2} \right] \quad (7)$$

$$k = \frac{nb\sigma_c\sigma_u^2}{\Delta H_m^2} \quad (8)$$

ここで、 G_0^* と E は温度に依存しない定数と分子鎖が融液と結晶との界面を横切る時の活性化エネルギーを示し、 n と b は結晶化のRegime に依存する定数と高分子鎖1本の長さである。

実際の測定は示差走査熱量計 (DSC) を用いて、溶融状態の温度 (T_s) から結晶化温度まで冷却し等温結晶化による発熱を測定する。等温になった時から発熱が開始するまでの時間 (t_N) と発熱開始から発熱量が総発熱量の半分になるまでの時間 ($t_{1/2}$) を求め、それぞれの時間の逆数を核生成速度 ($N^* = t_N^{-1}$) と結晶成長速度 ($G^* = t_{1/2}^{-1}$) とする。高分子結晶の融点は熱履歴に依存するので、等温結晶化終了後に昇温測定を行い等温結晶化によって生成した結晶の融点を評価した。

結晶性のシンジオタクチック PS (*syn*-PS) に結晶性のアイソタクチック PS (*iso*-PS) あるいは非晶性のアタクチック PS (*at*-PS) をブレンドした系の混合状態を解析した例を示す。Fig.3は*syn*-PS/*at*-PS系の G^* の温度と組成依存性を示す。平衡融点 (T_m^0) は結晶化温度 (T_c) とその時に生成した結晶の融点 (T_m) のHoffman-Weeksプロット²⁰⁾から各組成で求めた。ここで、*syn*-PS単独のデータ

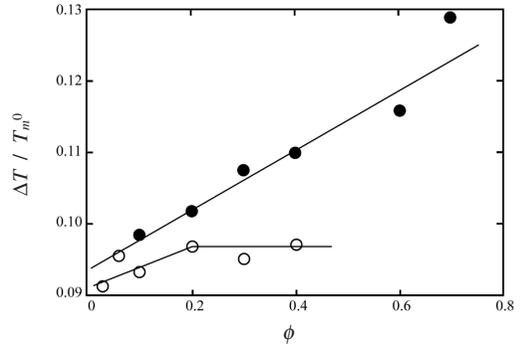


Fig.4 Changes of Gibbs energy difference parameter ($\Delta T/T_m^0$) evaluated at $G^* = 0.005 \text{ s}^{-1}$ (A) as a function of blend content (ϕ) for *syn*-PS/*at*-PS (filled circles) and *syn*-PS/*iso*-PS (open circles) systems.

を示していないのは、等温結晶化を行った温度範囲では*syn*-PSは α 晶を形成し昇温過程で β 晶に転移するのに対し、*syn*-PS/*at*-PSブレンドでは α 晶のまま融解するためである。*syn*-PS/*at*-PS系では、非晶性の*at*-PS組成が増えると結晶成長速度が遅くなる。すなわち G^* は温度と組成の両方に依存していて、*syn*-PS/*at*-PS系は相溶系であることが理解できる。 N^* も G^* と同様の遅延効果を示すが傾向は異なる。これは核形成過程が分子内あるいは数分子の配列という短距離の現象であるのに対し、結晶成長過程は結晶成長面への分子拡散という比較的長距離の現象であるためと考えられる。それに対して、*syn*-PS/*iso*-PS系では一定の組成まで G^* は組成に依存するが、それ以上の組成では依存なくなり、相分離が進行する。このような実験結果から定性的には*syn*-PS/*at*-PS系は相溶系、*syn*-PS/*iso*-PS系は相分離系であると判断できる。高分子ブレンドでは化学構造が同じでも、立体規則性が異なるだけで均一に混合することが難しくなる。このようなブレンド系では相分離した相間で密度や電子密度に差がないため、光散乱やX線散乱では相分離を観察することができず、熱分析が有力な測定手法になる。

混合状態を定量的に評価するために、一定の結晶成長速度 ($G^* = 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) になるのに必要な過冷却度 ($\Delta T = T_m^0 - T_c$) をFig.3から各組成で読み取り、平衡融点で割った値をブレンド組成に対してFig.4に示す。この値は次式で表すように結晶化の駆動力となる過冷却液体状態と結晶状態にある*syn*-PS分子の化学ポテンシャル ($\Delta\mu$) に相当する。

$$\Delta\mu = \Delta h_m \left(\frac{T_m^0 - T_c}{T_m^0} \right) \quad (9)$$

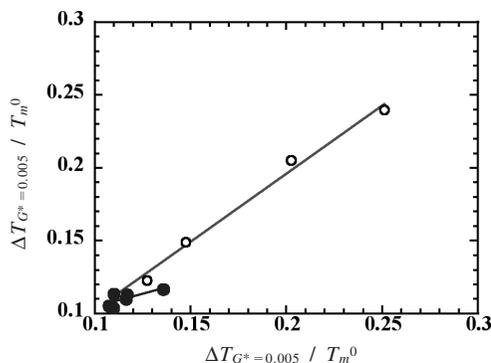


Fig.5 Relationship between two Gibbs energy difference parameter ($\Delta T/T_m^0$) evaluated at $G_c^*=0.005 \text{ s}^{-1}$ and $G_c^*=0.005 \text{ s}^{-1}$ for PVDF/at-PMMA and PVDF/iso-PMMA systems.

ここで、 Δh_m は繰り返し単位あたりの融解エンタルピーである。

*syn-PS/at-PS*系では一定の結晶成長速度を実現するのに必要な $\Delta\mu$ が組成に比例するのに対し、*syn-PS/iso-PS*系では $\phi \geq 0.2$ では一定になる。このことから、等温結晶化を行う際に熔融状態で保持した温度 ($T_s = 300^\circ\text{C}$)での共存曲線の*syn-PS*リッチ相の組成 (ϕ_1)が0.2であることが分かる。さらにFig.3の直線の傾きはブレンド成分間の相互作用の強さに対応する。両ブレンド系の相互作用は*syn-PS/at-PS*系が大きいことが理解できる。

4. DSC-FTIR 同時測定による解析

高分子が結晶化するには、コンホメーション、配向、配置の3種類の秩序化が必要である。例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)ではトランス (t) とゴーシュ (g) の組み合わせで、tttt, tgtg', ttggの3種類のコンホメーションが結晶化可能で、これらのコンホメーションが平行と反平行の2種類の配向で結晶化するので、6種類の結晶系がある。コンホメーションの秩序化は赤外分光で調べることができるので、特定のコンホメーションに対応するバンドの吸光度変化からコンホメーション成長速度 (G_c^*)が求まる。等温結晶化過程をDSC-FTIR同時測定で観察することで、 N^* と G^* に加えて G_c^* を評価することが可能である。これまでに、PVDFとポリメタクリル酸エステルのブレンド系をDSC-FTIRで検討してきた。²¹⁻²⁴⁾

DSC-FTIR同時測定で求めた G^* と G_c^* の温度と組成依存性から、成長速度が $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ になるのに必要な $\Delta T = T_m^0 - T_c = G^*$ と G_c^* について各組成で求めた。結晶成長とコンホメーション成長の $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における化学ポテンシャル関数 ($\Delta T/T_m^0$)の相関をFig.5に示す。²⁴⁾ 測定を

行った等温結晶化の条件ではPVDFは α 型結晶を形成し、そのコンホメーションはtgtg'で 763 cm^{-1} の吸光度変化からコンホメーション成長速度を求めた。試料はPVDFとアタクチックPMMA (at-PMMA)ならびにアイソタクチックPMMA (iso-PMMA)ブレンド系である。結晶化ダイナミクス解析ではPVDF/at-PMMA系は分子レベルでの相溶系、PVDF/iso-PMMA系は部分相溶系である。^{10,21)} 両ブレンド系で G^* と G_c^* から独立に求めた化学ポテンシャル関数は線形の相関を示し、その傾きはPVDF/at-PMMA系は1、PVDF/iso-PMMA系は0.35である。高分子では結晶成長の律速過程は溶融体から成長面への分子拡散で、レプテーションモデル²⁵⁾では拡散距離は分子の回転半径 (R_g)の倍程度になる。

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{6}} n^{1/2} l \quad (10)$$

n と l は高分子の繰り返し単位の数と長さである。測定に用いたPVDFの R_g は20 nmになる。すなわち、 G^* は半径20 nmの空間でのブレンド組成の平均を反映していることになる。一方、コンホメーション形成は分子内の現象であり、近傍の分子からの相互作用の影響を受ける。PVDFとPMMAの相互作用は、PVDFの水素原子とPMMAのカルボニル基の酸素原子との間に働く電子の局在化による静電的な作用である。このような相互作用が働く距離は最近接分子までで、その距離は1 nm以内になる。従って、 G_c^* は1 nm程度の空間における組成を反映することになる。PVDF/at-PMMA系では1 nmの空間と半径20 nmの空間の組成が同等であることを示しており、PVDF/iso-PMMA系ではスケールの異なる空間で組成が異なることを示している。別な言い方では、PVDF/at-PMMA系では分子レベルで均一に混合した状態であるのに対し、PVDF/iso-PMMA系ではPVDFリッチ相に組成のゆらぎが存在していることになる。²⁴⁾

5. ブロック共重合体ブレンド系

自己組織的にnm~ μm サイズの規則構造を形成するブロック共重合体では、規則構造は成分高分子間の相互作用 (χ)、共重合体全体の重合度 (N)、共重合組成 (ϕ)で決まる。従ってブレンドによる規則構造の調整には構造を乱さないように共重合成分のホモポリマーあるいは成分高分子と分子レベルで相溶する高分子が選ばれる。スチレン-イソプレノブロック共重合体 (SI)/PSブレンド系ではブレンドするPSの分子量やブレンド組成によるマイクロ相分離構造や相溶性の検討が行われている。²⁶⁻²⁸⁾ ブロック共重合体と成分とは異なる高分子とのブレンドも検討されていて、²⁹⁻³⁷⁾ スチレンとブタジエンのトリブロック共重合体

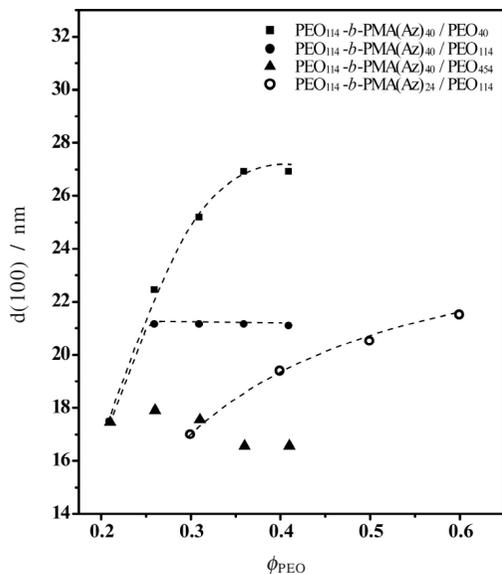


Fig.6 Relationship between PEO blend content and space distances of (100) of hexagonal cylinder structure for $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}/HPEO_{114}$ blend system (open circles) and $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{40}/HPEO_m$ blend system (closed circles).

(SIS) にポリアメチルスチレン (PMS) をブレンドすると、PS ドメインの中心に PMS が混合されマイクロ相分離の階層構造ができる。³⁸⁾ ブレンドによるマイクロ相分離構造の調整においても相溶性を評価するのは重要であるが、ブロック共重合体では熱力学的アプローチが困難である場合が多い。これはマイクロ相分離構造が分子の回転半径と同等であることとブロック成分は分子鎖の片末端が相分離界面に固定されているため、分子は空間と界面によって運動が制限されており、生成する結晶は小さいサイズで準安定であるためである。

親水性で結晶性のポリエチレンオキサライド (PEO) と疎水性でアゾベンゼンを側鎖に持つポリメタクリレート (PMA(Az)) で構成される液晶型両親媒性ブロック共重合体 $PEO_m-b-PMA(Az)_n$ が、広い組成範囲で PEO シリンダーが六方晶配列した高秩序度のヘキサゴナル構造を形成することを明らかにしてきた。³⁹⁻⁴²⁾ $PEO_m-b-PMA(Az)_n$ は原子移動ラジカル重合で合成するため重合度を精密に制御することができ、分子量分布も $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.2$ となる。⁴³⁾ 制限された空間での高分子の振る舞いを検討するために、 $PEO_m-b-PMA(Az)_n$ とホモポリマー PEO_m (HPEO_m) のブレンド⁴⁴⁾ および PEO 重合度が異なる $PEO_m-b-PMA(Az)_n$ 同士のブレンド系⁴⁵⁾ を用いて、様々な組成でのブレンド系の

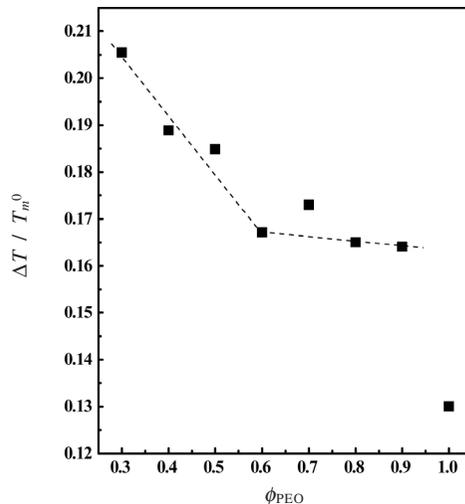


Fig.7 Blend content dependency of Gibbs energy difference parameter ($\Delta T/T_m^0$) evaluated at crystal growth rate ($G^* = 0.07 \text{ min}^{-1}$) for $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}/HPEO_{114}$ blend system.

マイクロ相分離構造の変化や相溶性などを検討した。

ブロック共重合体とホモポリマーのブレンドである $PEO_{114}-b-PMA(Az)_n/HPEO_m$ 系のマイクロ相分離構造のブレンド組成による変化を **Fig.6** に示す。 $PEO_{114}-b-PMA(Az)_n$ のマイクロ相分離によって形成される PEO シリンダーの直径は、基本的には PEO 成分の回転半径によって決まるが PEO 組成の影響も受ける。ブレンドに用いたブロック共重合体は $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}$ と $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{40}$ で、PEO 組成 (質量分率) はそれぞれ 0.3 と 0.21 で、小角 X 線散乱プロファイルの解析から求めた PEO シリンダー直径は 8 nm と 5 nm である。両者とも六方晶配列した PEO シリンダー構造を形成し、(100) 面間隔は 16.9 nm と 15.4 nm である。両ブロック共重合体の面間隔の差は PMA(Az) の重合度と PEO シリンダー径の変化による。 **Fig.6** に示すように分子量の小さい HPEO₄₀ は $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{40}$ の PEO シリンダーにマイクロ相分離構造を壊すことなく入ることができるが、分子量の大きい HPEO₄₅₄ はほとんど相溶することなくマクロな相分離を引き起こす。HPEO₁₁₄ はシリンダー径の異なる $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}$ と $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{40}$ のマイクロ相分離構造に対する影響が異なる。PEO シリンダー径が 8 nm の $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}/HPEO_{114}$ 系では PEO 組成 (ϕ_{PEO}) が 0.6 (ブレンド重量比; $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{24}/HPEO_{114} = 0.57/0.43$) まで HPEO₁₁₄ が混合するのに対し、PEO シリンダー径が 5 nm の $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{40}$ では $\phi_{PEO} \approx 0.26$ (ブレンド重量比; $PEO_{114}-$

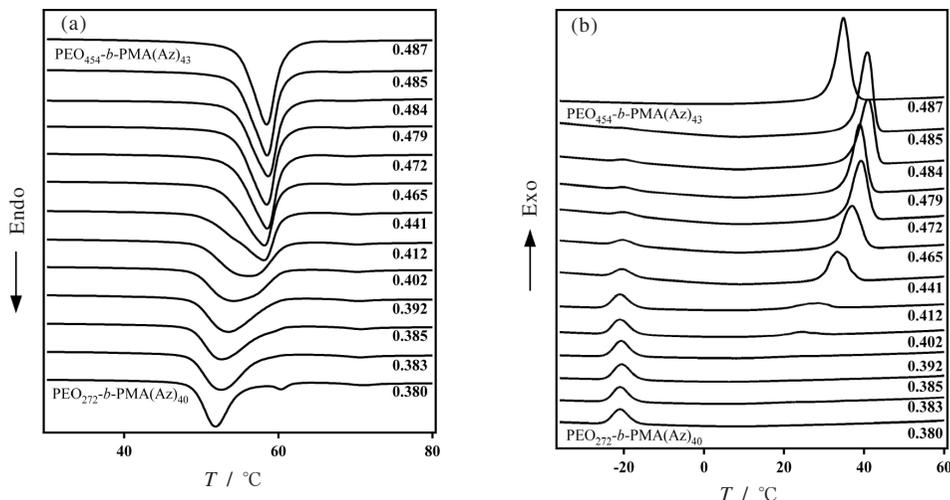


Fig.8 DSC heating (A) and cooling (B) curves of PEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀/PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃ system at 10 K min⁻¹. The upper curves indicated PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃ and the lower curves indicated PEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀. Numbers in figures indicated PEO content in blends.

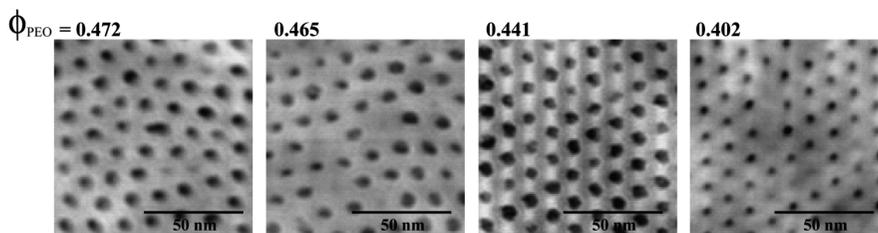


Fig.9 AFM topological images of PEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀/PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃ system. Black spots are the top view of PEO cylinders. The diameter of cylinder is influenced by the cylinder in PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃.

b-PMA(Az)₄₀ = 0.94/0.06) しか混合しない。これはPEO シリンダー径とHPEO₁₁₄の回転半径 ($R_g = 0.8$ nm) の関係で混合するかどうかが決まることを示している。

広いブレンド組成範囲 ($0.3 \leq \phi_{PEO} \leq 0.6$) でマイクロ相分離構造を乱すことなく混合する PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₂₄/HPEO₁₁₄ 系の混合状態を、結晶化ダイナミクスから解析した。 $0.3 \leq \phi_{PEO} \leq 0.6$ のブレンド組成では冷却過程の DSC 曲線には単一の結晶化発熱が観察されるが、 $0.6 \leq \phi_{PEO}$ では HPEO₁₁₄ と同様にメインピークの定温側に複数の小さな肩を持つ発熱ピークとなる。等温結晶化温度は 10 K min⁻¹ の冷却過程で結晶化が開始する温度よりも高い温度で測定し、等温状態が実現する時間よりも後で発熱が観察される場合のみを解析の対象としている。等温結晶化過程の結晶成長速度から求めた $T_m^0 - T_c/T_m^0$ を **Fig.7** に示す。 T_m^0 は等温結晶化で得られた結晶の融点を Hoffman-Weeks プ

ロット²⁰⁾して求め、HPEO₁₁₄ と PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₂₄ 中の PEO₁₁₄ の T_m^0 は 58.6 °C と 42.4 °C である。⁴⁴⁾ 両結晶の T_m^0 と Δh_m は異なるので直接比較することはできないが、PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₂₄ では PEO 分子の大きさと同等な狭い空間と相分離界面からの制限で PEO 成分の運動性が低下し、結晶化は遅くなり大きな過冷却が必要となる。HPEO₁₁₄ をブレンドすることで、界面から直接制限を受ける分子の割合が減少しさらにシリンダー径が広がることで、結晶化が早く進むようになる。 $0.3 \leq \phi_{PEO} \leq 0.6$ のブレンド組成では $T_m^0 - T_c/T_m^0$ は ϕ_{PEO} に比例して減少し、 $0.6 \leq \phi_{PEO}$ では一定の値になる。これらの結果は $0.3 \leq \phi_{PEO} \leq 0.6$ のブレンド組成で PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₂₄/HPEO₁₁₄ 系は相溶していることを示唆している。

PEO_m-*b*-PMA(Az)_n/HPEO_m 系の結晶化は PEO シリンダーの中心部分で進行し、HPEO_m は相分離界面から離れた

領域に局在化していると考えられる。それに対して共重合体同士のブレンドでは、共重合体の連結点は相分離界面に共存することになるので、PEO_m-*b*-PMA(Az)_n/HPEO_m系とは異なる混合状態になると予想される。PEOの重合度が異なるPEO_m-*b*-PMA(Az)_n同士のブレンドでは、六方晶PEOシリンダー構造が形成されそのシリンダー径はPEOの重合度が大きいPEO_m-*b*-PMA(Az)_nのシリンダー径と同様になる。⁴⁵⁾ すなわち、PEOシリンダー径は回転半径の大きなPEO成分が支配すると考えられる。

PEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀/PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃系のPEOの融解と結晶化のDSC曲線をFig.8に示す。PEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀とPEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃のPEOの融点と結晶化温度は異なり、ブレンド系でも両者は独立して結晶化して融解する。すなわちPEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀/PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃系のPEOシリンダー内部は部分相溶した状態であると考えられる。ブレンド系の融解エンタルピーは線形の組成依存性を仮定した値よりも大きくなり、ブレンドによって結晶化度が大きくなる。結晶化エンタルピーはPEOの重合度が大きい方が増加し、重合度の小さい方は減少する。このDSC結果は、ブレンド系ではPEOシリンダーの中心にPEO₄₅₄リッチな相が、相分離界面に近い部分にPEO₂₇₂リッチ相が存在したPEO密度の異なるシリンダー構造を形成していることを示唆している。

Fig.9にPEO₂₇₂-*b*-PMA(Az)₄₀/PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃系の原子間力顕微鏡 (AFM) の高さ像を示す。黒い丸がPEOシリンダーを上から眺めた像で、ブレンドによってナノスケールの相分離構造を壊すことなくシリンダーが六方晶配列している。Fig.8のDSC結果から予想されたように、PEOの回転半径の大きなブロック共重合体であるPEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₄₃がシリンダーの直径を決めている様子がわかる。ナノスケールの世界で起こっている状況をDSC測定は感度良く反映している例である。

6. おわりに

高分子ブレンド系の混合状態を評価する方法として提案してきた結晶化ダイナミクス法で解析することで、従来の熱力学的な評価法よりも詳しく混合状態が評価できることをポリスチレンブレンド系とポリフッ化ビニリデンブレンド系で示した。さらにDSC-FTIR同時測定を用いて得られた高分子のコンホメーション成長速度を加えた結晶化ダイナミクス解析から、空間サイズの異なる領域での組成が評価できること、その結果から相内部の組成ゆらぎ(密度ゆらぎ)を評価できることを示した。ブロック共重合体のマイクロ相分離によって形成されるnmサイズのシリンダー内部での混合状態についても結晶化ダイナミクス解析は有効である。熱分析法は系のマクロな性質の平均を与え

るものではあるが、測定法や解析法を工夫することでnmスケールの空間で起こっている現象を捉えることも可能である。

文 献

- 1) 「ポリマーABCハンドブック」高分子学会高分子ABC研究会編, エヌ・ティー・エス (2001).
- 2) 井上芳久, 鄭先怜, 吉田博久, 粉体工学会誌, 印刷中 (2008).
- 3) M. W. Matsen and F. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- 4) S. H. Kim, M. J. Misner, and T. P. Russell, *Advanced Materials* **16**, 2119 (2004).
- 5) M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941); P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941).
- 6) T. Nishi and T. Wang, *Macromolecules* **8**, 90 (1975).
- 7) J. M. Gordon, R. B. Rouse, J. H. Gibbs, and W. M. Risen, *J. Chem. Phys.* **66**, 4971 (1977).
- 8) P. R. Cauchman, *Macromolecules* **11**, 1156 (1978).
- 9) T. Kwei, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **22**, 307 (1984).
- 10) H. Sasaki, P. K. Bala, and H. Yoshida, *Polymer* **25**, 4805 (1995).
- 11) 吉田博久, *NEWSLETTER* **21**, 2 (1997).
- 12) 吉田博久, *接着* **48**, 15 (2004).
- 13) 張公正, 北村臣将, 河合 是, 吉田博久, *熱測定* **29**, 192 (2002).
- 14) G. Zhang, T. Watanabe, H. Yoshida, and T. Kawai, *Polymer J.* **35**, 188 (2003).
- 15) G. Zhang, H. Yoshida, and T. Kawai, *Thermochimica Acta* **416**, 79 (2004).
- 16) G. Zhang, C. Liu, and H. Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **81**, 707 (2006).
- 17) T. Watanabe, G. Zhang, H. Yoshida, and T. Kawai, *J. Thermal. Anal. Cal.* **72**, 57 (2003).
- 18) D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
- 19) J. Lauritzen and J. D. Hoffman, *J. Appl. Phys.* **44**, 4340 (1973).
- 20) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. NBSA* **66**, 13 (1962).
- 21) H. Yoshida, *J. Thermal Analysis* **49**, 101 (1997).
- 22) H. Yoshida, G. Zhang, T. Kitamura, and T. Kawai, *J. Thermal Analysis Calorimetry* **64**, 577 (2001).
- 23) G. Zhang, T. Kitamura, H. Yoshida, and T. Kawai, *J. Thermal Analysis Calorimetry* **69**, 939 (2002).
- 24) S. Jung, G. Zhang, and H. Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **89**, 675 (2007).
- 25) P-G. De Gennes, "Scaling Concepts in Polymer

- Physics", p.224, Cornell University Press (1979).
- 26) T. Hashimoto, H. Tanaka, and H. Hasegawa, *Macromolecules* **23**, 4378 (1990).
 - 27) H. Tanaka, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules* **24**, 240 (1991).
 - 28) H. Tanaka and T. Hashimoto, *Macromolecule* **24**, 5713 (1991).
 - 29) T. Hashimoto, K. Kimishima, and H. Hasegawa, *Macromolecules* **24**, 5704 (1991).
 - 30) A. R. Schultz and B. M. Beach, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 2305 (1977).
 - 31) P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules* **21**, 1678 (1988).
 - 32) P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules* **21**, 2794 (1988).
 - 33) P. S. Tucker, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **21**, 2801 (1988).
 - 34) B. Lowenhaupt, A. Steurer, G. P. Hellman, and Y. Gallot, *Macromolecules* **27**, 908 (1994).
 - 35) T. Hashimoto, T. Izumitani, and K. Oono, *Macromole. Symp.* **98**, 925 (1995).
 - 36) H. K. Lee, C-K. Kang, and W. C. Zin, *Polymer* **37**, 287 (1996).
 - 37) H. K. Lee, C-K. Kang, and W. C. Zin, *Polymer* **38**, 1595 (1997).
 - 38) K. Kimishima, T. Hashimoto, and C. D. Han, *Macromolecules* **28**, 3842 (1995).
 - 39) H. Yoshida, K. Watanabe, R. Watanabe, and T. Iyoda, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **29**, 861 (2004).
 - 40) 吉田博久, 熱測定 **31**, 234 (2004).
 - 41) K. Watanabe, H. Yoshida, K. Kamata, and T. Iyoda, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **30**, 377 (2005).
 - 42) R. Watanabe, T. Iyoda, T. Yamada, and H. Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **81**, 713 (2006).
 - 43) Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, and T. Iyoda, *Macromolecules* **35**, 3739 (2002).
 - 44) S. Jung, T. Yamada, H. Yoshida, and T. Iyoda, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **81**, 563 (2005).
 - 45) S. Jung and H. Yoshida, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **81**, 719 (2006).

要 旨

ブロック共重合体を含む高分子ブレンド系の混合状態を、DSCならびにDSC-FTIR同時測定を用いた「結晶化ダイナミックス法」で評価した。等温結晶化過程で測定されるDSCの結晶化発熱曲線とIRスペクトルのコンホメーション

変化に敏感な特定波数の吸光度変化から、核形成速度 (N^*), 結晶成長速度 (G^*), コンホメーション成長速度 (G_c^*) を求めた。一定の結晶成長速度 G_c^* に到達するのに必要な過冷却度 ($\Delta T = T_m - T_c$) から化学ポテンシャル関数

$$\left(\Delta\mu = \Delta h_m \left(\frac{\Delta T}{T_m^0} \right) \right)$$

を求め、そのブレンド組成に対する変化から立体規則性の異なるポリスチレンブレンド系のブレンド成分間の相互作用ならびに相図の共存曲線の温度と組成を得た。ポリフッ化ビニリデンと立体規則性の異なるポリメタクリル酸メチルとのブレンド系において結晶成長速度 G^* とコンホメーション成長速度 G_c^* の関係から、相溶系では分子レベルで均一であること、部分相溶系では相分離した相内部に密度ゆらぎが存在することを示した。さらに、ナノメートルスケールで親水性シリンダーの六方晶配列を形成する両親媒性液晶型ブロック共重合体と親水性成分のホモポリマーならびに親水性成分の長さの異なる同種ブロック共重合体のブレンド系の混合状態を、「結晶化ダイナミックス法」評価した。



鄭 先玲 Sunyoung Jung

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科, Graduate School of Environmental Science, Tokyo Metropolitan Univ., 科学技術振興機構 博士研究員, Japan Science and Technology Agency, Post-doctoral researcher, TEL. 0426-77-2844, FAX. 0426-77-2821, e-mail: jung-sunyoung@tmu.ac.jp
研究テーマ：ナノ構造制御
趣味：旅行



吉田博久 Hirohisa Yoshida

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科, Graduate School of Environmental Science, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2845, FAX. 0426-77-2821, e-mail: yoshida-hirohisa@tmu.ac.jp
研究テーマ：多成分系分子集合体の構造制御
趣味：散歩, 植物栽培