

## 熱分析をさらに活用するために (第2回) — 高分子多成分系の融解 —

吉田 博久  
元 首都大学東京

### For Better Use of Thermal Analysis Melting Behavior of Polymer Multicomponent System

Hirohisa Yoshida

Tokyo Metropolitan University

Keywords: Polymer blend, Phase diagram, Equilibrium melting temperature, PVDF/PMMA blend, Hyaluronic acid/water

#### 1. はじめに

高分子を含む多成分系には、高分子溶液系、有機低分子が高分子に分散した高分子/低分子系、高分子/高分子系(高分子ブレンド)、無機物が高分子に分散した高分子/無機複合体がある。高分子溶液系や高分子ブレンド系では、nm~ $\mu\text{m}$ サイズの固体あるいは液体の高分子が、他の液体(分散媒あるいはマトリックス)中に分散したコロイド分散系がある。

高分子を含む多成分系で、混ぜるとはどのような状態であろうか? 高分子/低分子の場合、高分子濃度が高い時は高分子マトリックス中に低分子が分散した状態に、低濃度では高分子溶液のように低分子マトリックス中に高分子が分散した状態になる。メタノール/水系やエタノール/水系は室温では透明な溶液で、長時間放置しても透明なままで相分離は見られない。プロパノール/水系は室温で良く攪拌すると透明な液体になるが、一晩放置すると2層に相分離する。ブタノール/水系は攪拌して一旦は透明な溶液になるが、すぐに相分離が起こり、相分離した液滴が連結して大きくなる過程を目で直接観察することができる。室温で均一な溶液であるメタノール/水系やエタノール/水系でもアルコール分子が会合して分散している。高分子溶液では、溶質の高分子間で相互作用が働かない希薄溶液を除いては、分子間相互作用によって会合体が形成される。会合体のサイズが大きくなると、コロイド分散系になる。コロイド分散系でもマトリックスの粘度が低い場合には、時間はかかるがコロイドが連結して相分離が進行する。

高分子/高分子の場合、ほぼ分子レベルで混合する相溶系(Polymer alloyとも呼ばれる)と相分離する系(多くのPolymer blendが該当する)に分類される。相溶する高分子ブレンド系は組み合わせが限られており、相溶系高分子ブレンドでも分子量やコンホメーションによっては、相分離が起こる。相分離する高分子ブレンド系では、作成方法によって相分離サイズを調整することが可能で、マトリックスとなる高分子の粘度が高い時には、nm~ $\mu\text{m}$ サイズの固体あるいは液体の高分子会合体が準安定に分散したミク

ロ相分離(ほとんどの高分子同士の組み合わせがこれに該当する)を形成する。高分子ブレンド系のマイクロ相分離構造は準安定であるが、ブレンド成分をブロック共重合体にすると安定なマイクロ相分離構造を得ることができる。高分子/無機複合体(Polymer composite)では、高分子と無機フィラーが界面を超えて混ざり合うことはないので、フィラーの分散状態と両者の界面での状態(無機フィラーと高分子の接触状態と接触数)が物性に影響する。

高分子多成分系の性質は、相溶系ブレンドでは母成分の性質の平均的なものとなり、マクロ相分離した場合は主成分の性質が支配的になる。一方、マイクロ相分離では、母成分双方の性質を兼ね備える事ができるため、様々な分野で実用化されている。例えば、高弾性であるが脆性のポリスチレン(PS)に延性のゴムを $\mu\text{m}$ サイズで分散させた耐衝撃性PSは、PSの高弾性を持ちかつ衝撃強度の優れた材料である。その特性は、ゴム成分の分散体サイズと分散状態ならびにPSとゴムの相分離界面の影響を受ける。

高分子多成分系の相構造や物性に影響する混合状態を理解するには、系の相図を考えることが便利である。実際の材料では3種類以上の物質の混合系であることが多いが、基本的な2成分系の相図を考えよう。

#### 2. 2成分系の相図

AとBの液体が混ざるためには、混合前後の混合ギブスエネルギー変化( $\Delta G_{\text{mix}}$ )は負になる。

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{AB} - (G_A + G_B) = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} < 0 \quad (1)$$

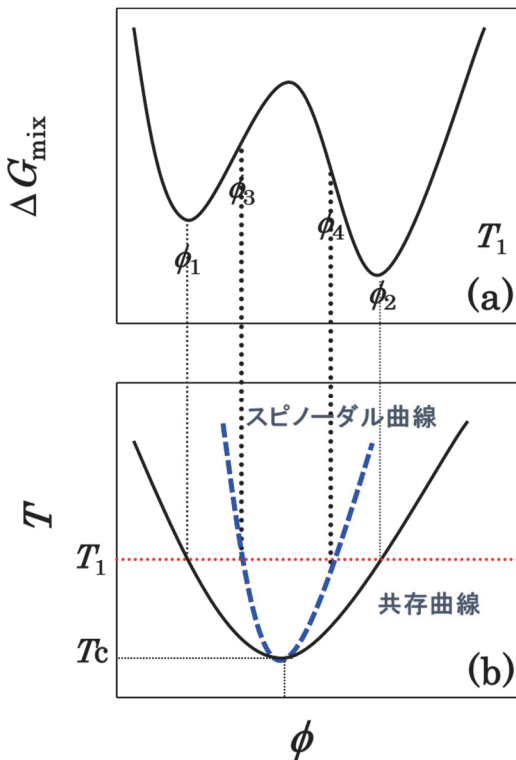
混合熱が吸熱の系では $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 、発熱の系では $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ になる。低分子の液体同士の混合では、混合によって分子の配置のエントロピー(A-Aの他にA-Bの配置が増える)と並進運動のエントロピー(並進運動する空間が $V_A$ から $V_A + V_B$ になる)が増加するため、混合エントロピー $\Delta S_{\text{mix}}$ は増加する。並進運動によって配置が変化するので、両者は相関している。吸熱系でも配置と並進のエントロピー効

果によって $\Delta G_{mix} < 0$ になれば混合する。

高分子の混合を熱力学的に考察したのが Flory-Huggins の格子理論で、基盤状の面に A と B の分子を配置し $\Delta G_{mix}$  を求める方法である。

$$\Delta G_{mix} = \frac{RTV}{v_r} \left( \frac{\phi_A}{m_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{m_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right) \quad (2)$$

ここで、 $V$ ,  $v_r$ ,  $\phi$ ,  $m$ ,  $\chi_{AB}$  はそれぞれ基盤の体積 (格子面なので全面積), 単位格子の体積, 体積分率 ( $\phi_A + \phi_B = 1$ ), 重合度, AB 成分間の相互作用パラメータを示す。() 内の前 2 項はエントロピーを, 最後の項はエンタルピーの寄与を示す。高分子は分子量が大きい $\Delta G_{mix}$  に対するエントロピーの寄与が小さくなり,  $m$  が無限大ではエントロピー寄与は 0 になる。そのため, 高分子ブレンド系の混合ではエンタルピー寄与が重要になり,  $\chi_{AB} < 0$  が混合する条件になる。 $\chi_{AB} < 0$  の組み合わせは, AB 間に引力的な相互作用 (双極子相互作用, 水素結合など) が働く場合である。



**Fig.1** Gibbs energy function for mixing ( $\Delta G_{mix}$ ) vs fraction ( $\phi$ ) at temperature  $T_1$  with phase separation (a) and LCST type phase diagram (b). The binodal curve obtained by the trace of minimum of  $\Delta G_{mix}$  function at each temperature (solid line) and the spinodal curve (dotted line) are shown in (b).

すべての組成で混合するのは $\Delta G_{mix}(\phi)$ が下に凸の場合で, ある組成領域で $\Delta G_{mix}(\phi)$ が上に凸になると, 系は不安定になり相分離する。Fig.1(a)に相分離する温度 ( $T_1$ ) での $\Delta G_{mix}(\phi)$ を示す。不安定な混合系は,  $\Delta G_{mix}(\phi)$ の極小値の組成 ( $\phi_1, \phi_2$ ) の 2 相に相分離する。種々の温度での $\Delta G_{mix}(\phi)$ の極小値をプロットすると Fig.1(b)に示す相図の共存曲線を得る。共存曲線に囲まれた内側では相分離溶液に, 外側は 1 相の混合溶液になる。Fig.1 の様に共存曲線が下に凸の相図を下限臨界溶液温度 (LCST) 型相図, 上に凸の相図を上限臨界溶液温度 (UCST) 型相図と呼ぶ。LCST 型相

図は低温では相溶する混合系で, 成分間に働く引力的な相互作用によって相溶している。この混合系を昇温すると分子運動が活発になり, 引力的な相互作用よりも熱運動が勝り相分離する。一方, UCST 型相図は成分間に斥力的相互作用が働く混合系で, 低温で相分離する。この混合系では昇温によって分子運動が活発になると, 熱運動が斥力的相互作用に勝り相分離状態から相溶状態に変化する。

$\Delta G_{mix}(\phi)$ が上に凸の領域では, 混合状態はより不安定になり, 次の条件の組成 ( $\phi_3, \phi_4$ ) 間で相分離は速く進行する。

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (3)$$

各温度での(3)式の組成を相図上に点線で示したのがスピノーダル曲線である。スピノーダル曲線の頂点を臨界点と呼び, 臨界点で共存曲線とスピノーダル曲線は接している。スピノーダル曲線の内側では, 相分離がスピノーダル分解 (Spinodal decomposition; SD) と呼ぶ濃度ゆらぎが成長するメカニズムで進行する。共存曲線とスピノーダル曲線の間領域では, 相分離はゆっくり起こり核形成 - 成長 (Nucleation and growth; NG) メカニズムで進行する。例えば, Fig.1 の  $T_1$  で相分離する場合, NG メカニズムでは相分離初期に組成が $\phi_1$ と $\phi_2$ の微小相が表れ, これらが相分離の核となって成長する。一方, SD メカニズムでは相分離初期に微小な濃度ゆらぎが発生し, 時間と共にサイズと濃度に変化し, 最終的には組成が $\phi_1$ と $\phi_2$ の相となる。SD メカニズムは, 比較的小さいマイクロ相分離を発現し材料の特性を制御するのに有効である。

Fig.1(b)の相図は, 高分子ブレンドのみならず高分子溶液や分子内に異なる性質の分子シーケンスを持つブロック共重合体やグラフト共重合体の混合状態を理解する上でも重要である。高分子多成分系では融解やガラス転移で系の粘度が大きく変化するので, 相図に対して融点やガラス転移温度がどのような関係になるかも, 相分離構造を制御する上で重要である。

### 3. 高分子の融点

融点 ( $T_m$ ) は融解エンタルピー ( $\Delta H_m$ ) と融解エントロピー ( $\Delta S_m$ ) の比で決まる。

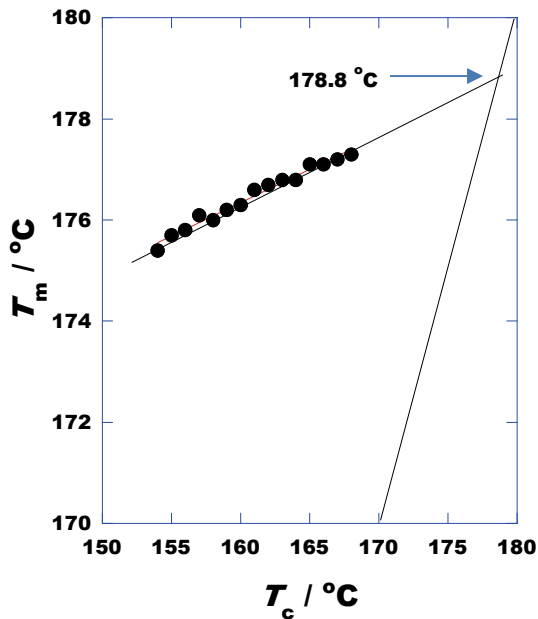
$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (4)$$

融点降下が起こるのは,  $\Delta H_m$ が減少するか $\Delta S_m$ が増加する場合である。 $\Delta H_m$ が減少する多くのケースは, 結晶が小さくなり結晶の表面自由エネルギー ( $\sigma$ ) の影響が表れるサイズ効果である。一方,  $\Delta S_m$ が増加するのは混合によって成分数が増える効果で, 多成分系の混合状態を反映する。

高分子の融点のサイズ効果は, 次式の Gibbs-Thomson 式で表される。

$$T_m(l) = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta h_m l} \right) \quad (5)$$

ここで,  $T_m^0$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta h_m$ ,  $l$  はそれぞれ平衡融点 (表面自由エネルギーの影響が無いラメラ厚の結晶の融点), 折り畳み面の表面自由エネルギー, 理想結晶の繰り返し単位あたりのモル融解エンタルピー, ラメラ結晶の厚さである。高分子を様々な条件で結晶化させることで,  $l$ の異なる結晶を作成する。得られた結晶の $l$ あるいは長周期 $L$ を小角 X



**Fig.2** Relationship between crystallization temperature ( $T_c$ ) and melting temperature ( $T_m$ ), Hoffman-Weeks plot, for  $\alpha$ -form of PVDF. The equilibrium melting temperature obtained by the intersection of the obtained  $T_m$  vs  $T_c$  relationship with  $T_c = T_m$  is 178.8 °C.

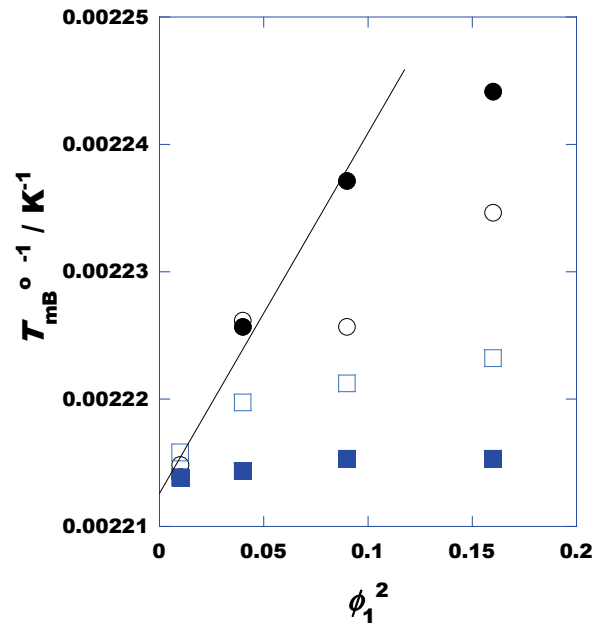
線散乱で実測し,  $T_m$ を $1/l$ または $1/L$ に対してプロットすると, Y軸切片から $T_m^0$ が, 傾きから $\frac{2\sigma}{\Delta h_m}$ を見積もることができる。結晶サイズ効果が表れない $T_m^0$ は, 融点降下から混合状態を評価する時に用いる。

小角 X 線散乱を用いずに熱分析で $T_m^0$ を評価するには, Hoffman-Weeks プロットが便利である。異なる結晶化温度 ( $T_c$ ) で得た高分子結晶の $T_m$ を $T_c$ に対してプロットし, その直線関係を外挿し $T_m = T_c$ との交点を $T_m^0$ とする方法である。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の Hoffman-Weeks プロットを Fig.2 に示す。PVDF は 220 °C から各 $T_c$ に 10 K  $\text{min}^{-1}$  で冷却し等温結晶化を行い, その後室温まで冷却してから 10 K  $\text{min}^{-1}$  で 220 °C まで昇温して $T_m$ を測定した。 $T_m$ の $T_c$ 依存性を直線で外挿し, $T_m^0$ として 178.8 °C が得られる。PVDF は 3 種類のコンホメーション (TTTT, TGTG', T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G') と 2 種類の分子鎖の配列 (平行配列と逆平行配列) の組み合わせで, 6 種類の結晶多形を持つ。Fig.2 に示したのは, TGTG'コンホメーションが逆平行配列した $\alpha$ 型 (II 型) の融点である。 $T_c$ が 160 °C 以下では $\alpha$ 型のみが形成されるが, それ以上の温度では $\alpha$ 型に加え T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G'コンホメーションが平行配列した $\gamma$ 型 (III 型) が形成され, その $T_m^0$ は 218 °C である。190 °C の熔融状態からの結晶化では $\gamma$ 型は形成されない。結晶多形を持つ高分子では, 測定条件を慎重に考慮する必要がある。

#### 4. 2 成分系の融点 (高分子/高分子系)

結晶性高分子のブレンド系の融点降下については, 熱力学的な観点から導かれた西-Wang 式<sup>2)</sup>が知られている。高分子では分子量が大きいため, 西-Wang 式は次のようになる。

$$\frac{1}{T_{mB}^0} - \frac{1}{T_{mH}^0} = \frac{Rv_2}{\Delta h_m v_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (6)$$



**Fig.3** Relationship between  $T_{mB}^0$  and  $\phi_1^2$  for PVDF/PMMA (●), PVDF/PEMA (○), PVDF/PiPMA (□) and PVDF/PtBMA (■) blend systems.

ここで,  $T_{mB}^0$ ,  $T_{mH}^0$  はそれぞれブレンド系の平衡融点, 対象となる結晶性高分子の平衡融点で, 添え字の 1, 2 はブレンド成分で結晶性高分子は添え字 2 である。

Fig.3 に PVDF とポリメタクリル酸エステルブレンド系の  $1/T_{mB}^0$  を  $\phi_1^2$  に対してプロットした。<sup>3)</sup> ポリメタクリル酸エステルの組成  $\phi_1$  は質量分率で示した。ブレンドは共通溶媒であるジメチルアセトアミドに室温で溶かし, ガラス板上に溶媒キャストで得た。PVDF のフッ素とポリメタクリル酸メチル (PMMA) のエステル側鎖のカルボニル酸素の間に水素結合的な相互作用が働き, PVDF/PMMA ブレンドは分子レベルで相溶する数少ない高分子ブレンドである。ポリメタクリル酸エステルのアルキル基がエチル (PEMA), *iso*-プロピル (PiPMA), *ter*-ブチル (PtBMA) になると, 立体障害のため分子間相互作用が影響を受ける。相溶系の PVDF/PMMA は  $\phi_1 < 0.3$  で直線の関係が得られるが, それ以上の組成では直線から外れる。PMMA 系以外の混合系では  $\phi_1 > 0.2$  で直線関係は成立しない。PEMA 系では  $\phi_1 = 0.4$  でも融点降下が認められるが, PtBMA 系と PiPMA 系では融点は余り変化しない。Fig.1(b) の相図から期待されるように, 片方の成分が低濃度の領域では非相溶な混合系でも共存曲線の外側になり相溶すると考えられる。 $\phi_1 < 0.2$  の組成での直線の傾きから,  $\chi_{12}$  は PMMA  $\approx$  PEMA  $<$  PiPMA  $<$  PtBMA となり, エステル側鎖の大きさが相互作用を阻害すると考えられる。

相互作用は置換基のサイズ以外に立体規則性の影響を受ける。PVDF/PMMA 系でアタクチック PMMA (at-PMMA) の場合は相溶系であるが, アイソタクチック PMMA (iso-PMMA) では相溶するが  $\chi$  は増加し, シンジオタクチック PMMA (syn-PMMA) では非相溶になる。立体規則性によって溶液中で PMMA のコンホメーションが異なると, 相互作用する原子間の距離や力の方向が変化するので  $\chi$  は影響を受ける。相互作用は置換基のサイズや立体規則性などの分子に依存する要因の他にも, 共通溶媒の種類や混合濃度など作成条件によっても影響を受ける。

PVDF/at-PMMA と PVDF/iso-PMMA の相図を透過光強

度変化で作成し比較すると、LCST 型の相図で臨界点組成は $\phi_{\text{PMMA}} = 0.6$  付近であったが、臨界点温度は PVDF/at-PMMA では融点よりも 50 °C 高いが PVDF/iso-PMMA では融点とほぼ同じ温度であった。<sup>3)</sup> PVDF/at-PMMA はすべての組成で DSC 測定の温度範囲は常に均一混合相の領域であるにも関わらず、 $\phi_{\text{PMMA}} = 0.4$  で(6)式の関係から外れるのは西-Wang 式が分子量の影響を考慮していないためである。PVDF/PMMA 以外にもポリエチレンオキシド (PEO)/PMMA 系が相溶系として知られているが、(6)式の関係は $\phi_{\text{PMMA}} < 0.2$  の組成でのみ成り立つ。<sup>4)</sup> 結晶性高分子を含む多成分系での混合性解析には、この点に注意して行うことが大切である。

### 5. 2 成分系の融点 (高分子/水系)

前節では、 $T_m$ に着目して高分子ブレンド系の混合状態を考えた。高分子は結晶化度の問題があるので、融解エンタルピー ( $\Delta H_m$ ) は積極的に利用しなかったが、高分子/低分子系における低分子の融解では $\Delta H_m$ から定量的な解析が可能になる。

高分子多成分系の中で生体高分子/水系は、医薬品、食品、化粧品などの分野で広く用いられている。ヒアルロン酸ナトリウム (HA) /水系を例に DSC 測定で水の挙動を考えてみよう。<sup>5)</sup> ヒアルロン酸濃度の異なる試料を水溶液から水を蒸発させて作成し、DSC で水の結晶化と融解、混合系のガラス転移を測定した。本節では融解から水の状態と定量について述べる。熱分析では、高分子/水系の水は結晶化する水 (凍結水) と結晶化しない水 (不凍水) に分類される。凍結水はさらに、 $T_m \approx 0^\circ\text{C}$  の自由水と  $T_m < 0^\circ\text{C}$  の束縛水に分類され、 $\Delta H_m$  からそれぞれの水を定量することができる。

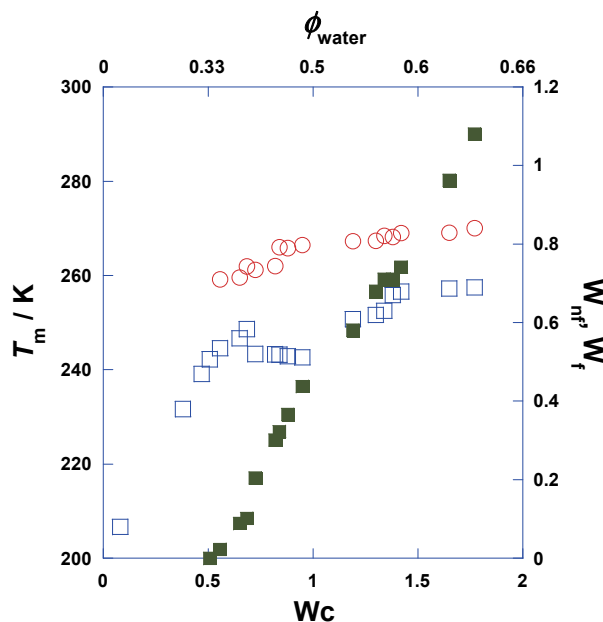
**Fig.4** に HA/水系の融点の組成 (質量分率;  $\phi_{\text{water}}$ ) 依存性を示す。横軸には上側に  $\phi_{\text{water}}$  を、下側に高分子のモル当たりの水の量を計算するのに便利な質量水分率 ( $W_c = W_{\text{water}}/W_{\text{HA}}$ ) を示す。 $W_{\text{water}}$  と  $W_{\text{HA}}$  は水と HA の質量を示す。 $W_{\text{HA}}$  は測定した試料を 120°C まで昇温した後の質量で、強固に吸着した水を含む。10 K min<sup>-1</sup> で冷却した HA/水系の 10 K min<sup>-1</sup> の昇温 DSC 曲線は、 $W_c < 0.5$  ではガラス転移のみで水の融解は観察されず、不凍水のみが存在する。 $0.5 < W_c < 10$  では単一の融解ピークを示し、 $T_m < 0^\circ\text{C}$  で不凍水と束縛水が存在する。HA/水系では、通常の水と同様の  $T_m$  を示す水は  $W_c > 10$  ( $\phi_{\text{water}} > 0.9$ ) で観察されるようになる。 $W_c > 10$  でも融解ピークの立ち上がり温度は 0 °C よりも低く、不凍水、束縛水、自由水が存在する。

**Fig.4** に示す系では HA マトリックスに水が分散した状態で、束縛水と不凍水が存在し、束縛水の相転移に HA が形成する網目が影響する。 $W_c$  が 1.2, 2.1 (束縛水) と 14 (束縛水+自由水) で  $T_m$  の Hoffman-Weeks プロットを行うと、 $W_c = 1.2, 2.1$  の束縛水の  $T_m$  は  $T_c$  に依存する準安定結晶であるのに対し、自由水が多い  $W_c = 14$  では  $T_c$  に依存しない安定結晶で一定の  $T_m$  を示したが  $T_m < 0^\circ\text{C}$  であった。 $T_m$  は  $W_c > 1.5$  の領域では 0 °C から緩やかに減少するが、 $0.5 < W_c < 1.5$  で減少が大きくなり、 $W_c < 0.5$  では融解は観察されずに不凍水のみが存在するようになる。 $W_c = 0.5$  から HA の繰り返し単位の分子量 ( $\text{C}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_1\text{H}_{18}\text{Na}$ ; 375) を用いて不凍水の数を求めると、繰り返し単位当たり 10 分子になる。

$\Delta H_m$  から束縛水量と不凍水量を求めることができる。HA/水系の標準融解エンタルピー ( $\Delta H_m^*$ ) を実測値から求めると、 $W_c > 2$  では 312.2 J/g,  $W_c < 2$  では 278.4 J g<sup>-1</sup> であった。<sup>6)</sup> この値を用いて束縛水量を求め、HA 質量との比である凍結水量 ( $W_f$ ) と不凍水量 ( $W_{\text{nf}} = W_c - W_f$ ) を

得る。**Fig.4** に  $W_f$  と  $W_{\text{nf}}$  の  $W_c$  に対する変化を示す。 $W_{\text{nf}}$  は  $0.7 < W_c < 1.3$  の領域で減少した後増加し、 $W_c > 1.5$  で一定の値に漸近する。他の多糖/水系では  $W_{\text{nf}}$  のこのような変化は見られず、多糖分子の剛直性が関連し HA 網目の柔軟性による現象と考えられる。 $W_c > 1.5$  の  $W_{\text{nf}}$  と  $W_c$  の関係を  $W_c = 0$  に外挿すると  $W_{\text{nf}} \approx 0.5$  となり、水の結晶化・融解が観察されなくなる  $W_c = 0.5$  と一致し、繰り返し単位当たりの不凍水数を評価できる。

HA/水系の水の熱的挙動は、 $T_m$  の  $W_c$  (あるいは  $\phi_{\text{water}}$ ) 依存性や  $\Delta H_m$  から求めた  $W_f$  や  $W_{\text{nf}}$  の評価に加え、結晶化過程やガラス転移を加味するとより深く解析することができる。今回は、PVDF ブレンド系と HA/水系の混合状態を結晶化過程から考察する。



**Fig.4** Relationship between  $T_m$  (○), freezing water content  $W_f$  (■) and non-freezing water content  $W_{\text{nf}}$  (□) against water content ( $W_c$ ) and corresponding water fraction  $\phi_{\text{water}}$  for hyaluronic acid/water system.

### 6. まとめ

2 成分系の相図の基礎と、準安定な高分子結晶の融点に対するラメラ厚みや結晶化温度の効果から平衡融点を求める方法について述べた。平衡融点を使って PVDF ブレンド系の融点降下から混合状態を評価し、HA/水系の水の融解エンタルピーから系の束縛水ならびに不凍水を定量する方法を述べた。

### 文 献

- 1) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. NBS A* **66**, 13 (1962).
- 2) T. Nishi and T. Wang, *Mauomolecules* **8**, 909 (1979).
- 3) H. Sasaki, P. K. Bala, and H. Yoshida, *Polymer* **25**, 4805 (1995).
- 4) 高橋正人, 長谷川純一, 下野信治, 松田英臣, 熱測定 **22** 2 (1995).
- 5) H. Yoshida, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, "Cellulose; Structural and functional aspects", Elis Horwood Lim, (ISBN O-13-121971-5), p305 (1990).
- 6) 吉田博久, 表面 **33**, 723 (1995).