

チュートリアル

熱分析をさらに活用するために（第4回）
—高分子多成分系のガラス転移—

吉田 博久

元 首都大学東京

For Better Use of Thermal Analysis
Glass Transition Behavior of Polymer Multicomponent System

Hirohisa Yoshida

Tokyo Metropolitan University

Keywords: Polymer blend, Phase diagram, Copolymer, Plasticization. PVC/PMMA blend, Hyaluronic acid/water

1. はじめに

高分子を含む多成分系の融解（第2回）と結晶化（第3回）を利用して混合状態を調べる方法を述べてきた。高分子多成分系には、結晶化しない成分の混合系や結晶性高分子であっても結晶化しにくい混合系もあるので、融解や結晶化が観察されない場合も少なくない。非晶性高分子同士のブレンドや非晶性高分子/可塑剤系などの多成分系では、ガラス転移温度 (T_g) が測定の対象となる。 T_g が十分に離れた成分の多成分系の場合、均一な混合系では一つの T_g が、相分離系では相の数の T_g が観察される。

ガラス状態は、過冷却液体状態を結晶化することなく急冷した時に生じる状態で、分子配列は液体状態と同様に規則性を持たないが、液体分子のように自由に並進運動できない。ガラス状態では分子の並進運動は遅くなっていて観測時間内では止まっているように見えるため（並進運動が凍結された状態）、液体状態のような流動性はない。そのため、ガラス状態は熱的平衡に到達することができない非平衡状態となる。ガラス転移は、ガラス状態と過冷却液体状態すなわち非平衡状態と平衡状態の間の緩和現象である。そのため、 T_g は測定周波数や走査速度に依存する。また、ガラス状態は非平衡で平衡状態よりも過剰な熱力学量を持つので、 T_g 近くの温度ではこれらの熱力学量の緩和が観察され、測定対象の熱力学量によってエンタルピー緩和や体積緩和と呼ばれている。

ガラス転移では、並進運動の凍結と解放を伴うので、物質の粘度や熱膨張率など物理的性質が大きく変化する。ガラス転移を観察するには、これらの物理的性質の温度変化あるいは測定周波数変化を測定する。高分子では、固体粘度の温度変化（熱機械分析による針入測定）、体積の温度変化（ディラトメトリー）、動的粘弾性測定、誘電緩和測定、DSC 測定が多く用いられる。測定周波数を広く変化できる動的粘弾性測定や誘電緩和測定では、並進運動の緩和時間を求めることができる。

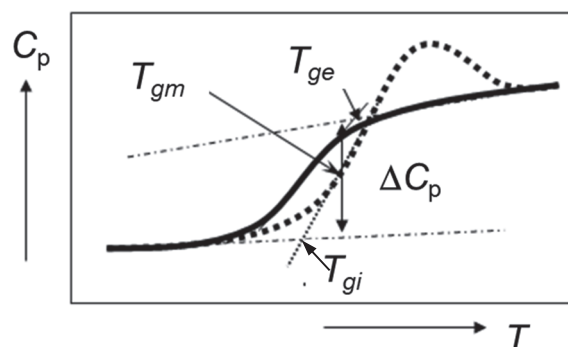


Fig.1 Heat capacity (C_p) change at glass transition observed on heating (dotted line) and cooling (solid line). Glass transition temperatures, the onset temperature (T_{gi}), the midpoint temperature (T_{gm}) at a half of ΔC_p and the endpoint temperature (T_{ge}) are determined by heating process.

DSC 測定は、少量の試料を用いて異なる走査速度での測定や様々な熱処理条件を利用できる点が優れている。DSC 測定での T_g は Fig.1 の様に求める。同じ走査速度で得られた冷却曲線（実線）と昇温曲線（点線）は、ほとんど過冷却を示さず同じ温度領域で、熱容量 (C_p) のジャンプとして観察される。この C_p ジャンプは並進運動の凍結・解放によるので、その大きさは融解での結晶と液体の C_p ジャンプと同程度である。 C_p ジャンプのスロープの延長線とガラス状態のベースラインとの交点を開始温度、 T_{gi} 、延長線と過冷却液体状態のベースラインの交点を終了温度、 T_{ge} 、ガラス状態と過冷却液体状態の C_p の差 (ΔC_p) が 1/2 になる温度を中間温度、 T_{gm} とする。日本工業規格では T_{gi} あるいは T_{gm} を T_g として勧めている。 ΔC_p は高分子の種類によって異なるが、同一の高分子ではガラス転移する分子数に比例する。

昇温曲線の吸熱ピークは、冷却過程で生じたエンタルピー緩和の回復によるもので、ピーク面積から緩和エンタルピー量を定量できる。ガラス転移は、 C_p ジャンプが小さいため観察しにくい、走査速度を速くすると観察し易くなり、 T_g の測定速度依存性とエンタルピー緩和によって確認することができる。

2. 高分子のガラス転移

ガラス転移は緩和現象であるため、 T_g は測定周波数や走査速度に依存する。さらに、 T_g は試料の熱履歴、特に過冷却液体状態からの冷却履歴とガラス状態での熱履歴の影響を受ける。従って、 T_g を多成分系の混合状態の解析に利用する場合、測定法、測定周波数、走査速度、熱履歴を同じにする必要がある。また、高分子の T_g は、立体規則性や分子量、分子量分布の影響を受ける。ポリスチレン (PSt) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) では、 T_g は分子量が 10^5 までは分子量に伴って高くなるが、それ以上では一定の T_g を示す。¹⁾ 立体規則性高分子の T_g は、アイソタクチック<アタクチック<シンジオタクチックの順に高くなる。これは高分子の T_g は主鎖の剛直性に依存するため、立体規則性の他にも α メチル基や静電的相互作用する置換基によって主鎖の剛直性は増加し、 T_g は高くなる。

スチレン (St) と *p*-ヒドロキシスチレン (HSt) の共重合体、poly(styrene-*co*-*p*-hydroxystyrene)；St-HSt、のヒドロキシスチレン組成 (ϕ_{HSt}) と吸着水の T_g に対する影響を Fig.2²⁾ に示す。St と HSt の反応性比からランダム共重合体を形成している。A と D は PSt とポリ *p*-ヒドロキシスチレン (PHSt) の T_g で、曲線 AD は St-HSt の T_g の共重合組成依存性を示す。PHSt (440 K) は水素結合によって PSt (368 K) よりも高い T_g を示す。曲線 AB と曲線 DC はそれぞれ PSt と PHSt の水による可塑性化を示す。

二成分の混合系や共重合体の T_g の組成 (重量分率; w_i) 依存性を表す式として、各成分の T_g と ΔC_p を用いた(1)式の Couchman 式³⁾や(2)式の Gordon-Taylor 式が提案されている。

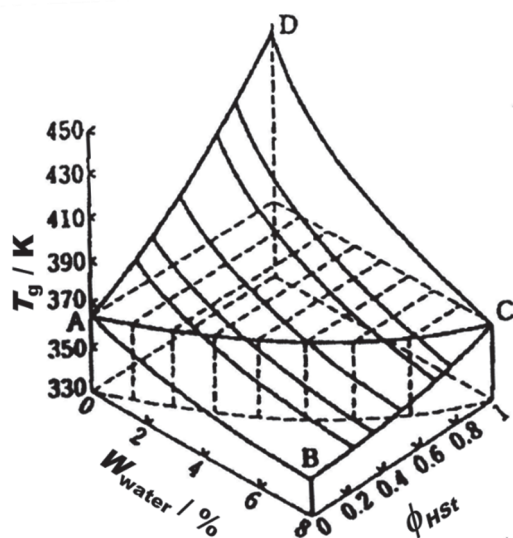


Fig.2 Water content (W_{water}) and copolymer fraction (ϕ_{HSt}) dependency of glass transition temperature (T_g) for poly(styrene-*co*-*p*-hydroxystyrene).²⁾ Point D and A indicate T_g of poly(hydroxystyrene) and poly(styrene), respectively. Line D-A indicate T_g change of St-HSt copolymer with HSt fraction (ϕ_{HSt}). Lines D-C and A-B indicate plasticization effect of water for poly(hydroxystyrene) and poly(styrene), respectively.

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (1)$$

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (2)$$

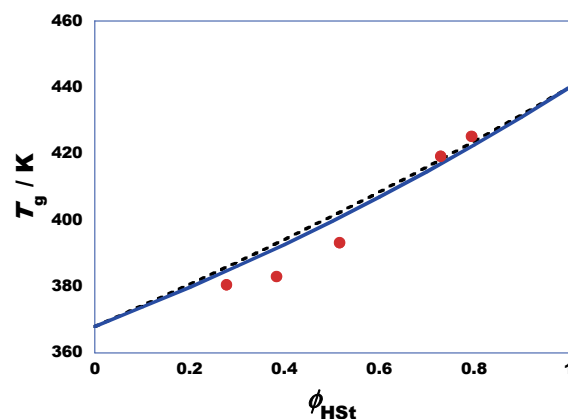


Fig.3 Copolymer fraction (ϕ_{HSt}) dependency of T_g for poly(styrene-*co*-*p*-hydroxystyrene).⁴⁾ Closed symbols are experimental data. Solid and dotted lines indicate T_g changes obtained by eq (1) and (2), respectively.

共重合体の T_g の ϕ_{HSt} 依存性 (曲線 AD) を Fig.3 に示す。(1)式と(2)式を実線と点線で示す。 ϕ_{HSt} が高い領域では実測値は(1)式や(2)式に良く一致するが、 ϕ_{HSt} が低い領域では(1)式と(2)式よりも低い値になる。この様な傾向は、水素結合するポリアミドの共重合体でも観察され、低 ϕ_{HSt} 領域では有効な水素結合が形成しにくいと考えられる。この共重合体の $T_g - 10 \text{ K}$ でのエンタルピー緩和時間は、 $\phi_{\text{HSt}} > 0.5$ では 5~12 h であるが、 $\phi_{\text{HSt}} < 0.5$ では 200~5000 h と長くなり、分子間相互作用の効果が大きい。⁴⁾ 分子間相互作用が働かない成分で形成される共重合体の T_g の組成依存性は、(1)式と(2)式で記述できることが多い。

相溶するために成分間の引力的相互作用が必要な高分子ブレンド系の T_g の組成依存性は、ほとんどの場合(1)式や(2)式よりも低い T_g を示す。低分子の可塑剤の場合も同様で、Fig.2 の PSt と PHSt の T_g の水による変化は、親水性の PHSt では 2% の水で約 50 K の可塑性化を示すが、疎水性の PSt でも 2% で 10 K 程度 T_g が低下する。水と引力的相互作用が働く PHSt では少ない吸着量で可塑性化するが、斥力的相互作用が働く PSt でも水による可塑性化が低吸着量で現れる。高分子/低分子や高分子/高分子の混合系では、斥力的相互作用が働く非相溶系であっても、低濃度 (低組成) 領域では混合する場合がある。低濃度であっても、高分子の T_g が低下するのは、高分子のガラス転移が協同的な分子運動によって生じるためである。すなわち、低分子が低濃度で吸着 (溶解) すると、低分子とその周辺の高分子鎖の運動が起り易くなり、その運動が周辺に伝搬し高分子鎖の並進運動となる。高分子材料の T_g を低下させるために、低分子の可塑剤が数%程度の低濃度で有効に働くのは、この様な協同的分子運動による。

3. 2 成分系のガラス転移（高分子/高分子系）

非晶性高分子である PMMA とポリ塩化ビニル (PVC) は、PVC の塩素原子と PMMA のエステル酸素間に引力的相互作用が働き相溶するブレンド系である。PMMA と PVC の共通溶媒である THF を用いて溶液状態で混合し、溶媒キャスト後真空乾燥して相溶ブレンドを得た。100 °C から -60 °C まで 10 K min⁻¹ で冷却し、直ちに 10 K min⁻¹ で昇温してガラス転移を観察した。すべての組成でガラス転移は一つだけ観察され相溶系である。ガラス転移の開始温度を T_g として評価した。

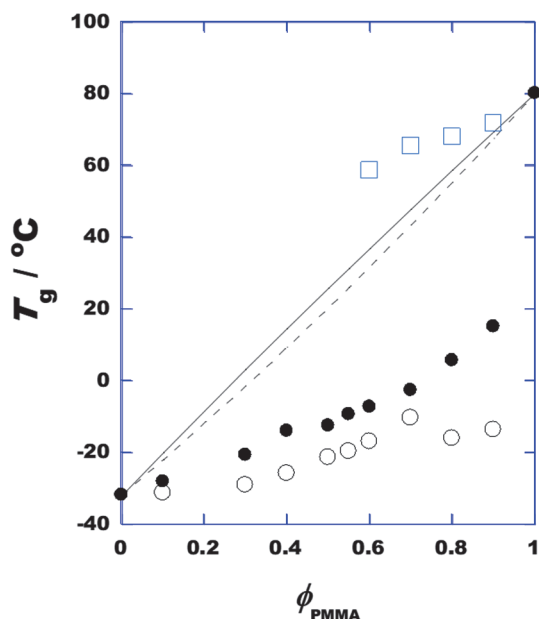


Fig.4 Relationship between PMMA content (ϕ_{PMMA}) and glass transition temperature (T_g) of PMMA/PVC blend for homogeneous mixture (●) and phase separated mixture (○, □). Homogeneous mixture was prepared by solvent casting from THF solution and phase separated mixture was prepared by annealing homogeneous mixture at 120, 130, 140 and 150 °C for 3 hrs. The solid and dotted lines are obtained by (1) and (2) equations, respectively.

Fig.4 に PVC/PMMA 相溶系の T_g の PMMA 組成 (ϕ_{PMMA}) 依存性を ● で示す。 ϕ_{PMMA} 依存性はすべての組成で(1)式と(2)式よりも低い値で、**Fig.3** に示した共重合体 St-HSt よりも差は大きい。共重合体では互いに非相溶な成分でも共有結合で分子内に取り込まれており、St-HSt ではランダムに各成分が分布していると考えられるため、(1)式や(2)式に近い組成依存性を示す。それに対し高分子ブレンドの場合は、一つのガラス転移しか観察されない相溶系でも作成方法（溶液混合か熔融混合か、混合溶媒の種類など）によって混合状態が異なり T_g の組成依存性は(1)式や(2)式とは異なる傾向を示す。高分子ブレンドの混合状態はブレンドの作成方法によって影響を受けるので、**Fig.4** に示した PVC/PMMA 相溶系の T_g の PMMA 組成依存性は、THF 溶液から溶媒キャストで得られた混合状態を反映している。同じ PVC/PMMA 系であっても、混合に用いる溶媒を変えたり、溶媒を用いずに加熱混合すると混合状態が変化する。加熱混合の場合は、混合温度が相図でどの様な状態（共存曲線の内側か外側か、スピノーダル曲線の内側か外側か）であるかを注意して、混合温度や時間を決める必要がある。

高分子多成分系を取り扱う場合、成形や熱処理などの条

件を決めるのに相図が判っていると都合が良い。相図を作成するには、各組成の試料の透過光強度の温度変化から調べるのが良い。相分離が起こると入射光が散乱され透過光強度が低下するので、透過光強度の温度変化から相分離温度を求める。このような測定は、透過光強度が測定できる顕微鏡に温度セルを設置することで可能である。相分離したものが混合するには試料の攪拌が必要になるので、相溶した状態を温度変化させて相分離する温度を調べる。この方法は上限臨界溶液温度 (UCST) 型の相図を持つ混合系に向いている。高温での均一な混合状態から、比較的低粘度の温度で相分離が起こるからである。一方、下限臨界溶液温度 (LCST) 型の相図を持つ混合系では、粘度の高い温度で相分離すると相分離に時間がかかる場合があり、必ずしも光透過法が適していないこともある。その様な場合、熱分析が用いられる。

DSC を使って PVC/PMMA 系の相図を作成する方法を説明しよう。最初に **Fig.4** の ● で示した相溶状態の T_g の組成依存性を求めておく。室温で相溶系の場合、ブレンド成分間に引力的相互作用が働き、LCST 型の相図を示す。昇温測定の温度範囲で共存曲線を超えれば相分離が起こり、バイノーダル曲線を超えれば早く相分離が進行する。相分離は T_g よりも高い温度で生じるので、臨界組成に近い $\phi_{\text{PMMA}}=0.5$ の試料を熱分解温度 (TG/DTA で予め測定しておく) よりも低い温度 (PVC/PMMA 系では 200 °C) まで 10 K min⁻¹ で昇温し 10 min 間保持し、10 K min⁻¹ で -60 °C まで冷却後、再び 10 K min⁻¹ で昇温測定し T_g がどの様に変化するかを確認しておく、相分離条件を決めるのに便利である。

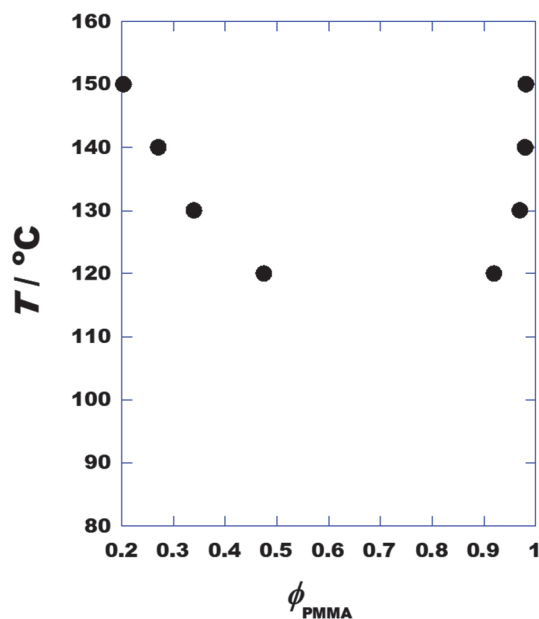


Fig.5 Phase diagram of PVC/PMMA system. PMMA content of separated phase, obtained by annealing at 120, 130, 140 and 150 °C, was determined by comparing T_g to T_g - ϕ_{PMMA} relationship of miscible PVC/PMMA system.

各組成の試料を、110, 120, 130, 140, 150 °C に 3 hrs 熱処理し、そのガラス転移を観察する。熱処理後は熱履歴を同じにするために、100 °C から -60 °C まで 10 K min⁻¹ で冷却し、直ちに 10 K min⁻¹ で昇温測定する。110 °C での熱処理ではガラス転移はほとんど変化しなかったが、120 ~ 150 °C の熱処理では二つのガラス転移が観察され、二相に分離した。それぞれのガラス転移の開始温度を T_g として評価した。低温側は PVC が多い相の T_g 、高温側は PMMA が

多い相の T_g である。熱処理によって相分離した各相の T_g をFig.4に○(PVCリッチ相)と□(PMMAリッチ相)で示す。この T_g を相溶系で得られた T_g の組成依存性と比較して、相分離した二相の組成を得る。

熱処理後の各組成での相分離した相の組成を熱処理温度に対して示したのがFig.5である。各点は共存曲線になるので、PVC/PMMA系は非対称なLCST型の相図を示す。臨界組成は ϕ_{PMMA} が0.7~0.75になり、臨界温度は110℃付近になる。熱履歴を消去するために100℃から冷却したのは、この過程で相分離が進行しないからである。

4. 2成分系のガラス転移 (高分子/水系)

高分子/水系の水は、熱分析では $T_m \approx 0^\circ\text{C}$ の自由水、 $T_m < 0^\circ\text{C}$ の束縛水、結晶化しない不凍水に分類される。さらに融解エンタルピーから凍結した水の量を定量でき、高分子の質量で規格化した凍結水分率($W_f = W_{\text{freezing water}}/W_{\text{polymer}}$)が得られる。 W_f には束縛水と自由水が含まれるため、両者を分離して定量することは難しいが、融点や結晶化速度から定性的に調べることができる。混合系の水と高分子の質量で評価する質量水分率($W_c = W_{\text{water}}/W_{\text{polymer}}$)から不凍水分率($W_{nf} = W_c - W_f$)が求まる。 W_c , W_f , W_{nf} を用いると高分子の繰り返し単位の分子量から、高分子に対して何個の不凍水や凍結水があるかを評価できる。

ヒアルロン酸ナトリウム(HA)/水系の水の状態を融解ならびに結晶化から考えてきた。HA/水系において10 K min⁻¹では、 $W_c < 0.5$ では不凍水のみが、 $0.5 < W_c < 10$ では不凍水と束縛水が存在する。 $W_c = 1.2, 2.1$ の束縛水の T_m は T_c に依存する準安定結晶で、自由水とは異なる状態である。一方、 $W_c = 14$ では T_c に依存しない T_m を示す安定結晶で $T_m < 0^\circ\text{C}$ であることから、束縛水と自由水が共存する。束縛水と自由水は結晶化挙動が異なる。自由水は核形成速度も成長速度も速い。束縛水は核形成速度も成長速度も自由水よりも遅く、 W_c が小さくなると核形成速度、成長速度共に遅くなる。

HA/水系の T_g の W_c による変化をFig.6に示す。⁵⁾ T_g は $W_c < 0.5$ の領域で顕著な低下を示す。HAの繰り返し単位あたり4~6個の不凍水で T_g は100 K以上の低下を示す。このような水による大きな可塑性は、ガラス転移が協同運動によることと、HAの並進運動が分子内ならびに分子間の水素結合によって妨げられていることを示唆している。HAを含め天然高分子の多くは水素結合を形成するため、 T_g が熱分解温度よりも高い場合が多いので、水の吸着による可塑性を利用して、 T_g の水分率依存性から $W_c = 0$ の T_g を推定することができる。HAの場合は $W_c < 0.5$ の領域の T_g の水分率依存性から求めると、 $W_c = W_{\text{water}}/W_{\text{HA}} = 0$ では333 Kとなるが、 W_{HA} は120℃まで昇温した後の質量なので、この値は120℃では蒸発しないHAに強く吸着した水を含む状態での T_g である。

HA/水系の T_g の W_c による変化は、 $0.5 < W_c < 1.2$ の領域で低下し、 $W_c \approx 1.2$ で極小値を示した後 $W_c > 1.8$ では一定の値を示す。この様に T_g が極小値を示した後一定の値に収束する変化は、他の多糖/水系や水溶性高分子/水系でも観察される。極小値が表れる W_c は、束縛水の結晶化が観察される W_c よりもわずかに大きい。束縛水の結晶が生成すると T_g の低下が抑制され一定値になる。HAの ΔC_p の実測値が無いので T_g (HA; 333 K, 水; 135 K⁶⁾)のみで求めた(1)と(2)式より、HA/水系の T_g の組成依存性は60~100 K程度小さい値を示す。束縛水がHAの分子間水素結合を効果的に切断し、並進運動を容易にすると考えられる。

W_{nf} の W_c に対する変化をFig.6に示す。 W_{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。 $0.7 < W_c < 1.3$ の領域では、HAの繰り返し単位あたり2分子程度の不凍水が束縛水の結晶に取り込まれることになる。 $W_c = 0.9$ では不凍水が10個、束縛水が9個、 $W_c = 1.6$ で不凍水が14個、束縛水が20個に相当する。実際の不凍水はこの値に強固に吸着した水を加えることになる。HAの束縛水の結晶成長速度が他の多糖類と比較しても遅いにも関わらず、不凍水の一部が結晶化するのには、HA分子の水和構造を反映したものと考えられる。 β -1,4グリコシド結合を持つ多糖や多重らせんを形成する多糖は分子鎖が剛直で、水和構造が安定であるのに対し、HAは β -1,4グリコシド結合と α -1,3グリコシド結合が交互に繰り返す柔軟な分子鎖で、水和構造もHAのコンホメーションで変化すると予想される。この様な水和構造が生体内でのHAの機能と関係すると考えられる。

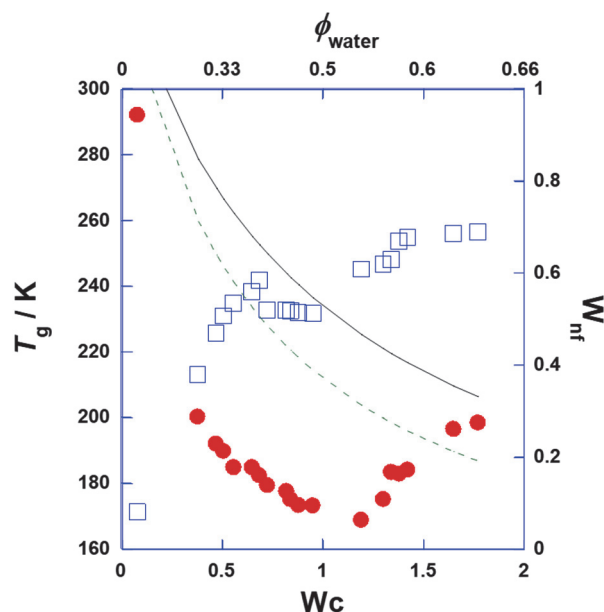


Fig.6 Dependence of T_g (●), and non-freezing water content W_{nf} (□) on water content (W_c) and corresponding water fraction ϕ_{water} for hyaluronic acid/water systems. The solid and dotted lines are obtained by modified (1) and (2) equations, respectively.

5. まとめ

共重合体、水による可塑性、非晶性高分子ブレンド、HA/水系の T_g の組成依存性から混合状態を検討する方法を述べた。ガラス転移は協同的な現象なので、共重合、ブレンド、可塑剤などの少ない組成でも可塑性が実現する。

文 献

- 1) H. Yoshida and Y. Kobayashi, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 907 (1983).
- 2) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集 **39**, 53 (1982).
- 3) P. R. Couchman, *Macromolecules* **11**, 1156 (1978).
- 4) H. Yoshida, K. Nakamura, and Y. Kobayashi, *Polymer J.* **14**, 855 (1982).
- 5) H. Yoshida, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, "Viscoelasticity of Biomaterials", ACS Symposium Series No.489, 217-230 (1992).
- 6) M. Sugisaki, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2591 (1968).