

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	PMMA／PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化とその形成メカニズムに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	成毛章容
Author(English)	Akihiro Naruke
出典(和文)	学位:博士（工学）， 学位授与機関:東京工業大学， 報告番号:甲第11795号， 授与年月日:2022年3月26日， 学位の種別:課程博士， 審査員:中嶋 健,芹澤 武,穴戸 厚,古屋 秀峰,久保 祥一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11795号， Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

PMMA／PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化と
その形成メカニズムに関する研究

指導教員：中嶋 健

令和4年2月
東京工業大学
物質理工学院 応用化学系

学籍番号：19D20400
成毛 章容

概要

ポリメチルメタクリレート (Poly(methyl methacrylate); PMMA) /ポリフッ化ビニリデン (Poly(vinylidene fluoride); PVDF) ブレンドは相溶性を示す非晶/結晶ポリマーブレンドであり、その複雑な熱物性や力学物性、化学的性質に対する様々な研究が行われている。このブレンドに対し本論文では、これまで行われてこなかったナノスケールの構造可視化手法を適用することで、両者の相溶状態を現す「離散的ランダムコイル構造」の存在や、結晶構造により変化する特異な形態の結晶の存在を明らかにした。また、これらの構造をブレンドが示す熱物性、化学的相互作用性と紐づけ考察することで、構造の形成メカニズムについても言及した。さらに、動的な In-situ 原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope; AFM) 測定により可視化したブレンドの溶融及び結晶化挙動から、モルフォロジーや PVDF の結晶化に対する更なる知見を見出した。

具体的には、低加速電圧走査透過電子顕微鏡 (Low Acceleration Voltage Scanning Transmission Microscope; LV-STEM) を PMMA/PVDF ブレンドに適用することで、次に示す三つの構造を新たに可視化した。一つ目は溶液キャストブレンドにおける分子鎖スケールの相分離構造であり、これまで熱力学的観点からのみ導かれていた融点降下現象に対し、得られた構造を基に形態学的観点からの解釈を行った。次に、溶融混練ブレンドにおいては、両者の相溶状態を反映した「PMMA/PVDF マトリクス中の PVDF 分子の“離散的ランダムコイル構造”」を可視化した。三つ目は、相溶状態からの熱アニールにより生成される、PVDF のやはり分子鎖スケールの特異な形態の結晶を可視化するとともに、この形態が PVDF の結晶構造と明確に紐づくことを示した。これらの可視化された構造を、結晶構造及び熱物性、化学的相互作用性と紐づけ考察することで、その形成メカニズムにも言及した。最後に、ブレンドの熱溶融特性及び結晶化挙動をヒートステージを用いたその場加温 AFM 測定により動的に可視化し、結果を基に更なる考察を導いた。

目次

第1章 序論	1
1.1 高分子複合材料	1
1.1.1 材料がもつ背景	1
1.1.2 非晶／結晶ポリマーブレンド	2
1.1.3 PMMA／PVDF ブレンド	3
1.2 本研究の目的と論文の構成	4
第2章 相溶性ポリマーブレンド及び PVDF の各種物性とその評価手法	5
2.1 相溶性ポリマーブレンドの各種物性	5
2.1.1 融点降下現象	5
2.1.2 PMMA-PVDF 間にはたらく分子間相互作用	6
2.1.3 結晶／結晶ポリマーブレンドの結晶化挙動	7
2.2 ポリフッ化ビニリデン	8
2.2.1 製法と各種物性	8
2.2.2 結晶化挙動	9
2.3 ナノ構造観察及び物性評価手法	10
2.3.1 透過電子顕微鏡を用いた構造評価	10
2.3.2 原子間力顕微鏡を用いた弾性率評価	11
第3章 各種 PMMA/PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の可視化	16
3.1 目的及び本章の構成	16
3.2 材料及び実験手法	18
3.2.1 混合物の作成	18
3.2.2 DSC を用いた熱物性測定	18
3.2.3 LV-STEM を用いた内部構造可視化	18
3.2.4 FT-IR を用いた相互作用性評価	18
3.3 結果	19
3.3.1 溶液キャストブレンドの熱物性とモルフォロジー	19
3.3.2 溶融混練ブレンドの熱物性とモルフォロジー	22
3.3.3 PMMA－PVDF 間相互作用力の定量	24
3.4 考察	24
3.4.1 新奇微細構造から帰属される融点降下現象	24
3.4.2 低温融解 PVDF 結晶成分の存在	31

3.4.3	「離散的ランダムコイル構造」の存在	35
3.5	結論	40
第 4 章	溶融混練ブレンドの熱アニールによる結晶化挙動の追跡	41
4.1	目的及び本章の構成	41
4.1.1	目的	41
4.1.2	本章の構成	42
4.2	材料及び試料作成	44
4.3	実験手法	48
4.4	溶融混練後初期の熱物性とモルフォロジー	48
4.5	熱アニールによる PVDF の結晶化挙動	51
4.5.1	特異な結晶形態とその形成メカニズム	51
4.5.2	生成した結晶の熱溶融特性	56
4.5.3	初期のモルフォロジーが及ぼす結晶化速度への影響	57
4.5.4	アニール温度による結晶化挙動の変化	59
4.6	結論	60
第 5 章	In-situ AFM 測定による溶融／結晶化挙動の可視化	62
5.1	目的	62
5.2	材料及び実験手法	63
5.2.1	材料及び試料調整	63
5.2.2	In-situ AFM 測定	64
5.3	結果及び考察	67
5.3.1	昇温測定	67
5.3.2	等温測定	74
5.4	結論	77
第 6 章	結論	79
引用文献		82
業績リスト		89
謝辞		90

第 1 章

序論

1.1 高分子複合材料

1.1.1 材料がもつ背景

地球上での持続的な人類の発展に対し、高分子材料が担う期待は大きい。金属代替材料として航空機や自動車をはじめとする移動体に用い、これを軽量化することで得られる優れた省エネルギー性や、金型を必要としない 3D 樹脂プリンターの普及によって達成される、従来の大規模生産・大規模消費と一線を画した持続可能な消費と生産パターンの構築など、高分子材料に関わる研究者、技術者ならずとも、材料に対する期待を皆が等しくもっている。一方、翻って高分子材料が負う責務も同時に存在し、それは近年、地球温暖化と共に最も注目される環境課題となったマイクロプラスチック問題が代表として挙げられる。2015 年の国連サミットにおいて全会一致で採択され、現在では広く世界に周知されることとなった SDGs (Sustainable Development Goals 持続可能な開発目標)。17 の領域に渡り設定されたゴールには、高分子材料に対する期待や責務に結び付くものが幾つも存在する。試みに挙げてみると、エネルギー、まちづくり、産業と技術革新基盤、作る/使う責任、気候変動、海や陸の豊かさ、と枚挙に暇がない。そしてこの期待と責務は、SDGs のように大きな概念をもち出すまでもなく、我々の身の回りにプラスチックやゴムをはじめとする高分子材料を用いた製品があふれている現状こそが、その存在の蓋然性を端的に示している。

高分子材料の中でも、複数の高分子を混合した、あるいは高分子とその他の材料を混合した高分子複合材料は、材料の高機能化の本流と表現できる。その歴史の端は 1800 年代前半のゴム系ブレンドにさかのぼることができ、当初は単一材料の欠点を補う思想－脆性的なプラスチックに柔軟なゴムを複合する HIPS (耐衝撃性ポリスチレン)、SBR (スチレンブタジエンゴム) に代表されるような－に基づき生まれた。その後、分子状混合を示す相溶系材料対、半相溶系とも表現される相図系の様々な材料対の出現、さらに現在においては、多成分かつ非相溶系材料を相容化剤や特殊混練条件により混合したポリマーアロイへと発展を遂げながら、各種の新材料を創生し続けている¹⁾。また近年、単一ポリマーやアロイに炭素材料や無機材料を複合することでその物性を飛躍的に向上させた、ポリマーコンポジットの発展も著しい。

高分子複合材料においてその機能発現の鍵となるのは内部に存在する微細構造である。ABS（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体）樹脂は、その優れた耐衝撃性、耐熱性や耐薬品性から広く使用されているが、これらの物性はサラミ構造と呼ばれるナノスケールの構造が樹脂内部に形成されていることに起因する。ABS 樹脂は共重合によりこの構造を形成するが、トヨタスーパーオレフィン（TSOP）^{2,3} や東レナノアロイ^{4,5} といった、ブレンド系でナノ構造を形成し、かつ広く市販化されている材料も多く存在している。

1.1.2 非晶／結晶ポリマーブレンド

非晶性ポリマーをマトリクスとし、これに結晶性ポリマーを添加したポリマーブレンドは、非晶性ポリマーの高い寸法安定性に結晶性ポリマーの相転移による急峻な物性変化、具体的には熱に対する急峻な粘度変化特性を付与できることから、種々の工業製品に応用されている。例としてマルチファンクションプリンター（MFP）に使用されるトナーを挙げると、非晶性ポリマーを主原料とするこの製品に結晶性ポリマーを添加する目的は、熱により急峻にトナーを溶かし紙に定着させることである。加熱温度と加熱時間の積算量が小さければ小さいほど、優れた省エネルギー効果を得ることができる⁶。このようなブレンドでは、結晶性ポリマーの特性をブレンド全体に効果的に波及させるために、結晶性ポリマーがマトリクス中に微細に分散している必要がある。具体的にはナノメートルオーダーとなるこの分散構造を得るために、熔融状態では相溶性のある、あるいはほぼ相溶性に近いポリマー対を使用することが好ましい。しかし一方、このようなポリマーブレンドにおいて結晶性ポリマーが少量成分として存在する場合、結晶性ポリマーの挙動は極めて不安定であり、これを用いた製品の安定的な製造や保存は往々にして困難となる。この結晶性ポリマーの低い安定性は、主に次に示す2つの原因に由来する。一つは結晶状態の変化であり、もう一つは結晶融解温度の変化である。相溶性非晶/結晶ポリマーブレンドの代表ともいえる PMMA/PVDF ブレンドを例にこれを述べると、まず、PVDF 比率が 50wt%以下の熔融混練物では PVDF が不安定な非晶状態で存在する⁷。また、溶液キャストブレンドなどの手法で PVDF を完全に結晶化させた場合でも、その結晶融点が純粋な PVDF に比べて 20℃以上低下し、かつ、その低下の程度は PVDF の比率に依存する⁸。そのため、例として挙げたトナーにおいても、この結晶性物質のコントロールに特段の配慮が必要なのが現状である^{9,10}。

この結晶性ポリマーの添加や構造制御による熔融特性のコントロールは、熱可塑性樹脂全般に応用が可能である。先の項で述べた 3D プリンター材料をはじめ、多くは熔融成型により製品形状を得る高分子材料において、熱熔融特性の制御は最も根幹に位置する課題であるといえる。

1.1.3 PMMA/PVDF ブレンド

本論文で研究対象として用いる PMMA/PVDF ブレンドは、相溶性非晶/結晶ポリマーブレンドとして広く知られ、これまでに多くの研究例がある。1970 年台から盛んに研究が行われてきたその理由は、端的にはこのブレンドが複雑な挙動、即ち複雑な物性変化を起こすからである。1977 年、Coleman らがこのブレンドを *fascinating polymer pair*、魅力的なポリマー対と表現したことは¹¹、当時の研究者のモチベーションを感じる一幕であろう。このブレンドの特性についてさらに述べると、両者の相溶性や PVDF の結晶化挙動は、先に述べた混合比率や混合法の違い以外にも、PVDF の 3 つの結晶形態 (α , β , γ) や PMMA のタクティシティにも依存して変化する¹²⁻¹⁴。そしてこれらの特異な挙動に対して過去の研究は、熱分析や X 線回折測定を用いた PVDF 結晶状態の評価や、光学顕微鏡を用いた形態学的考察、レオロジー特性の解釈等によりこの理解を試みてきた¹⁵⁻²¹。さらには、この特異な挙動の原因とも言える、PMMA と PVDF の分子間相互作用に関わる評価も盛んに行われ、次に示す 3 つがその代表である。1 つ目はパルス NMR を用いた緩和時間測定による分子移動度の評価^{22,23}、2 つ目は FT-IR を用いた PMMA のカルボニル基と PVDF 極性ユニット間の水素結合性の評価²⁴⁻²⁶、3 つ目は誘電緩和測定による PMMA 側鎖の移動度評価^{27,28}である。また、種々の現象を解釈するうえで重要となる形態学的評価は、主に偏光顕微鏡を用いたマクロ～ミクロスケールの手法により行われてきた。分子間相互作用に代表されるナノスケールで起こる現象に対する可視化手法という意味ではやや不足する印象をもつが、これは、先行研究の多くは PVDF が比較的安定して結晶化する PVDF リッチブレンドに焦点を当てているためである。この場合 PVDF はブレンド中で大きな球晶構造を形成するため、ナノスケールの形態学的評価はそれ程必要とされてこなかった。

近年行われている PMMA/PVDF ブレンドの研究について述べると、その目的の多くは、PVDF が本来もつ耐熱、耐食、対候性といった性質に新たな機能を加えることにある。新たな機能は例えば強誘電性や親水性に代表されるが²⁹⁻³³、これらの研究の多くも、PVDF リッチブレンドに対して行われている。この理由としては、PVDF が本来もつ性質をブレンドにおいても発現させたいことと、PVDF がマイナー成分の場合、繰り返し述べてきた通り PVDF が制御困難な非晶状態で存在してしまうことが挙げられる。

1.2 本研究の目的と論文の構成

冒頭で述べた、持続的な人類の発展のために重要な高分子材料、さらにその中でも今後の高機能化のカギとなる高分子複合材料。これに対し、種々の機能性発現の根幹となる熱溶融特性に着目し、最終的には材料設計や制御に関わる知見を得ることが、本研究を通した大きな目的である。そのために、本論文においては相溶性非晶/結晶ポリマーの代表である PMMA/PVDF ブレンドを題材として扱う。目的とする熱溶融特性のコントロールという観点で結晶性ポリマーを添加剤として位置づけることから、主には PVDF マイナーブレンドを研究の材料とした。これまでの研究において扱われることの少なかったこのブレンドに対し、その複雑な物性変化の原因やメカニズムを考察すること、そしてその前提として「複雑さ」を明確に示す、即ち可視化することを本論文の目的に位置付けた。

具体的にはまず、これまでに述べてきた PVDF マイナーブレンドの複雑な物性変化は、内部に存在する何らかの微細な構造に起因しているという仮説をたてた。これは、分子間相互作用に基づく PMMA と PVDF の相溶性に由来しブレンドの種々の物性が発現していることから、構造としても分子スケール、ナノスケールの何らかの不均一性や変化が存在しているという着想である。このため、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) という二つのナノスケール評価手法を軸とし、これに熱物性及び分子間相互作用性の評価を組み合わせることで、ブレンドが示す複雑な物性変化の原因やメカニズムの特定を試みた。

本論文は全 6 章で構成される。第 2 章においてまず相溶系ポリマーブレンド全般に対する特性及び各種評価手法について述べ、次に本論文における実験で用いた PVDF の各種物性に対する詳細な記述を加えた。さらに、本論文の特徴となる電子顕微鏡観察及び原子間力顕微鏡を用いた弾性率評価手法について、技術的な説明を加えた。第 3 章においては溶液キャストブレンド及び溶融混練ブレンド内部の微細構造可視化と、得られた構造と各種物性との関係性について述べ、第 4 章では溶融混練ブレンドにおいてその存在を明らかにした「離散的ランダムコイル構造」の形成メカニズムや熱アニールによる結晶化挙動について記述した。第 5 章では「離散的ランダムコイル構造」の溶融、結晶化挙動を In-situ AFM 測定によりその場観察した結果とそれに基づく考察について述べ、最後に第 6 章にて結論を述べ結びとした。

第 2 章

相溶性ポリマーブレンド及び PVDF の各種物性と

その評価手法

2.1 相溶性ポリマーブレンドの各種物性

2.1.1 融点降下現象

相溶性をもつ結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの 2 成分からなるポリマーブレンドにおいて、結晶性ポリマーの結晶融点はその混合比率により変化する。具体的には、結晶性ポリマーの存在比率の低下と共に、その融点も降下する。このことは、1975 年に西、王によって示され、この融点降下を記述する式として Nishi-Wang の式が導かれている⁸。これは単に降下する融点を見積もるという用途ではなく、ポリマー対の相溶性を判定する目的で広く利用されてきた³⁴⁻³⁷。ここでは、Nishi-Wang 式の導出までを順を追って記述する。

まず、Scott が Flory-Huggins 近似によって記述した 2 つのポリマーの熱力学的混合では、純粋な液体中のその化学ポテンシャル μ_{2u^0} に対する、混合物中の結晶性ポリマーのモル当たりの化学ポテンシャル μ_{2u^1} は、次のように表すことができる

$$\mu_{2u^1} - \mu_{2u^0} = \frac{RTV_{2u}}{V_{1u}} \left[\frac{\ln V^2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \times (1 - V_2) + \chi_{12}(1 - V_2)^2 \right] \quad (2.1)$$

式中の下付き文字 1 は非晶性ポリマー、2 は結晶性ポリマーである。 V は体積分率、 V_u は繰り返し単位モルの体積、 m は重合度を示す。また、 χ_{12} はポリマー-ポリマー間の相互作用パラメーター、 R はガス定数、 T は絶対温度を示す。このように化学ポテンシャルの変化が記述できる一方、同じく結晶性ポリマーユニットの化学ポテンシャル μ_{2c} と純粋液体状態の化学ポテンシャル μ_{2^0} の差は、熱力学方程式を用い、次のようにも記述できる。

$$\mu_{2u^c} - \mu_{2^0} = -(\Delta H_{2u} - T\Delta S_{2u}) = -\Delta H_{2u} \left(1 - \left(T/T_{m^0} \right) \right) \quad (2.2)$$

ここで、 ΔH_{2u} および ΔS_{2u} は、モル当たりの融解エンタルピー及びエントロピーである。式(2.1)の左辺及び式(2.2)の左辺が同一であることから、これらの右辺を結合し、かつ、

$\Delta H_{2u}/\Delta S_{2u}$ の比が温度と無関係であり、平衡融解温度 T_{m^0} に等しいと仮定されることから、次に示す式が得られる。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m^0}} = \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \left[\frac{\ln V^2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \times (1 - V_2) + \chi_{12}(1 - V_2)^2 \right] \quad (2.3)$$

高分子においては、 m_1 と m_2 の何れも 1 と比べて非常に大きく、従って(2.3)式は次のように示される。この(2.4)式が、結晶/非晶ポリマー対における結晶性ポリマーの融点降下を表す Nishi-Wang 式である。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m^0}} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} \chi_{12}(1 - V_2)^2 \quad (2.4)$$

ここで 1 点追記すると、後の 2.3 項においても述べるが、この Nishi-Wang 式は非晶/結晶ポリマーブレンドにのみ適用されるものではなく、結晶/結晶ポリマーブレンドにおいても、一方のポリマーの結晶化時点でもう一方のポリマーが非晶、即ち溶融状態をとる際にも適用可能である。さらには、 m_1 を 1、 m_2 を無限大と置いた際には、一般的な希釈剤を添加した際の結晶性ポリマーの融点降下を意味し、次式のように表すことができる。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m^0}} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} [(1 - V_2) - \chi_{12}(1 - V_2)^2] \quad (2.5)$$

2.1.2 PMMA-PVDF 間にはたらく分子間相互作用

序論においても述べた通り、PMMA と PVDF の相溶性の源となる分子間相互作用に関しては、1970 年代より多くの研究がなされてきた。それらの研究結果から両者の相溶性は、図 2.1 に示す PMMA のカルボニル基 C=O に由来する酸素と PVDF の CH₂ ユニット間にはたらく水素結合であることがわかっている。

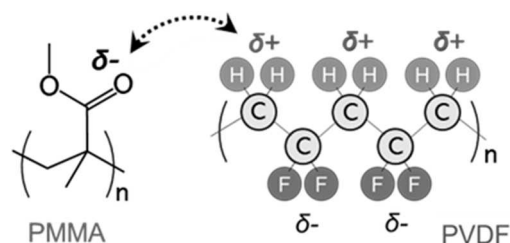


図 2.1 PMMA と PVDF の相互作用を示す模式図

破線が PMMA のカルボニル基の酸素と PVDF の CH₂ ユニット間の水素結合を示す

この相互作用の有無や程度を判断する目的で、FT-IR 測定が広く用いられてきた。具体的には、FT-IR 測定で 1730cm^{-1} 近傍に現れる PMMA のカルボニル基に由来する C=O バンドを用いる。水素結合が形成されている場合、結合による振動制限のためこのピークは低波数側にシフトする。このことは 1977 年に、Coleman らによってまず発見された¹¹。具体的には PMMA と PVDF のブレンドを作製し、これの FT-IR 測定により得られたスペクトルを、それぞれの単体のスペクトルを単に加算したスペクトルと比較した。結果、PVDF がメイン成分、具体的には 75wt% の混合物においては両者のスペクトルの間に有意な差は確認されなかった。しかし、PVDF 比率がマイナー成分、具体的には 25wt% の混合物においては、混合物と加算スペクトルの間に顕著な差が確認された。このことから、Coleman らは両者の相互作用の存在に着目することとなり、1991 年には書籍 SPECIFIC INTERACTIONS and the MISCIBILITY of POLYMER BLENDS において、先に述べた水素結合に関わる結論を導いている²⁵。また、Leonard らは PVDF のみならず、近年強誘電体として盛んに用いられる共重合体、具体的には VF₂-TFE や VF₂-ClVF₃ を用い、材料に応じ水素結合の生成有無やその程度に差がみられることも明らかにした²⁴。

2.1.3 結晶／結晶ポリマーブレンドの結晶化挙動

1970 年代の相溶性非晶／結晶ポリマーブレンドの研究に続き、1990 年代からポリブチレンサクシネート系樹脂やポリ乳酸樹脂などの相溶性結晶／結晶ポリマーブレンドの研究が盛んに行われることとなり³⁸⁻⁴³、近年においても継続して行われている⁴⁴⁻⁴⁵。相溶性結晶／結晶ポリマーブレンドの特徴の一つは相互侵入球晶と呼ばれる、一方の成分の球晶ともう一方の成分の球晶が互いに侵入し合った構造を形成することにある⁴⁶。この構造による機械特性の向上、具体的には生分解性プラスチックで往々にして課題となる脆性の改良が研究のモチベーションの一つである。相互侵入球晶形成のためには幾つかの条件があり、まず一つ目に

は 2 種のポリマーの結晶融点が近いことである。これにより両者は同時に結晶化することができ、相互侵入球晶が形成される。もう一つは 2 種の成分のうち高い融点をもつポリマーがブレンド中でマイナー成分になることである。相互侵入球晶は偏光顕微鏡や原子間力顕微鏡で観察が行われ、具体的な材料としては、Poly-(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide) (PLLA)、Poly(butylene succinate) (PBSU)/poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) (PVDCVC)、Poly(ester carbonate) (PEC)/PLLA、Poly-(ethylene succinate) (PES)/poly(ethylene oxide) (PEO)、Poly (butylene succinate-co-butylene adipate)(PBSA)/PEO が挙げられる³⁹。

相互侵入結晶を形成しにくい、融点の離れているポリマー対においても研究は行われ、この場合、高融点成分の結晶化の際に低融点成分は非晶ポリマーとして振る舞うこととなる。そのため、これまでに述べた相溶性非晶／結晶ポリマーブレンドに対する知見をそのまま応用できることに特徴がある。PBSA/PVDF を用いた研究例⁴³について述べると、まず、両者の融点はそれぞれ 95°C と 165°C であり、PVDF が高融点成分となる。両者を 190°C で完全に溶融させた後に -10/min の速度で冷却すると、まず高融点成分の PVDF が結晶化し、その後 PBSA が結晶化することとなる。PVDF の結晶化において、その結晶化温度は混合物中の PVDF 比率の低下と共に降下する一方、PBSA の結晶化温度は比率によらず変化しない。このことが、先に述べた PMMA/PVDF ブレンドにおける PVDF 結晶の融点降下と同じ現象であり、共存する非晶性ポリマーとして振る舞う PBSA による結晶化阻害がこの原因である。ただし、結晶化温度についてはこのように一口に述べるのが可能であるが、その他、結晶化度や核生成密度、結晶化速度といった種々の現象が両者の混合比率や冷却条件により様々に変化する。非晶／結晶ポリマーにおいてもこれは同じであるが、基本的に変化するの是一方の結晶性ポリマーである。しかし、結晶／結晶ポリマーブレンドは両方の成分がこのような複雑な振る舞いを見せることから、現象解明に対する難度は非常に高いといえる。

2.2 ポリフッ化ビニリデン

2.2.1 製法と各種物性

PVDF 樹脂の製法は主に二つある。乳化剤を使用する乳化重合法と懸濁剤を使用する懸濁重合法であり、一般的に乳化重合法の方が高温で重合される。この重合温度の違いは樹脂中の分子欠陥や分岐の量の差として現れ、さらにそれは結晶構造、結晶化度、結晶融点の違いとして現れる。ここで分子欠陥とは異種結合のことを示し、正常結合が Head-to-Tail と呼ばれる $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ の構造で表されるのに対し、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ で表される Head-to-Head、もしくは $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ の Tail-to-Tail と呼ばれる構造をもつことである。異種結合の増加に相関して分子間相互作用力が低下し、結晶化度及び融点が低下する。このことが

製品として使用するうえで課題となるケースが多い⁴⁷⁻⁵⁰。

PVDF は α 、 β 、 γ の 3 種の結晶構造をもち得るが、その多くは α 晶、 β 晶であり、最も安定なのは α 晶である。ただし、先に述べた異種結合が多い場合には β 晶が最安定となる。1970 年代、PMMA/PVDF ブレンドの研究の多くは乳化重合法により得られた Kynar (Pennsalt Chem. 社 ※当時) を用い行われてきた。一方、近年においては KF-Polymer (クレハ社) をはじめとする懸濁重合法により得られた PVDF が研究に用いられることも多い。本論文ではこの KF-Polymer と、その β 晶比率や融点から乳化重合法により作製されたものと判断される PVDF 樹脂を比較した実験を行っており、この点は特徴的である。Kynar と KF-Polymer の各種物性を比較した研究例⁵¹ から抜粋した特性を表 2.1 に示すと、異種結合の割合は Kynar に対し KF-Polymer が高く、結晶化温度及び結晶化度も Kynar に対して KF-Polymer の方が高い。これらの違いが PMMA/PVDF ブレンドに対して与える影響について、本論文ではデータと共に詳細に述べる。

表 2.1 Kynar と KF-Polymer の特性値の比較

	Kynar	KF-Polymer
重合法	乳化重合	懸濁重合
正常結合の割合 (mol. %)	88	90~93
融点 (°C)	165~170	175~185
結晶化度 (%)	45~47	51~52

2.2.2 結晶化挙動

前項で述べた通り、異種結合により最安定となる β 晶であるが、その他、プロセスや混合物、結晶化速度の影響など、様々な場面でこの β 晶が優先的に生成するケースがみられる。まず、プロセスの観点では β 晶は α 晶の PVDF を低温延伸することで得られることが知られている⁵²。また、PMMA との混合により β 晶が生成するケースも報告されており、具体的には PMMA を 30 重量%添加した溶融混練物において、混練後急冷しさらに 120°C でアニールすることにより、優位に β 晶が生成する^{53,54}。また、結晶化速度が結晶構造に及ぼす影響に関する研究例があり⁵⁵、ここで少し詳細に述べる。実験は、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) の 3 種の溶媒を用い行われた。沸点はそれぞれ 153°C、202°C、235°C であり、これらに PVDF を溶解させ、その後任意の温度に保持し溶媒の蒸発と PVDF の結晶化を同時に進行させた。同

一の温度においては沸点の低い溶媒ほどその蒸発速度が早く、これを PVDF の結晶化速度に見立てている。その結果、速い結晶化においては α 晶が、遅い結晶化においては β 晶が支配的に生成することが確認された。結晶構造は FT-IR により判定され、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察においても両者の球晶の様子の違いが確認されている。

2.3 ナノ構造観察及び物性評価手法

2.3.1 透過電子顕微鏡を用いた構造評価

透過電子顕微鏡は、種々の材料に対するナノ構造観察において最もよく知られた手法の一つである。ここでは、本論文においての特徴となる LV-STEM について述べる。電子顕微鏡は本来、ポリマーブレンド等の軽元素で構成された物質間のコントラストを生成することは不得手である。そのため、一般的には一部の物質を重金属、具体的にはルテニウムやオスミウム、ウラン等を用い染色したり、あるいは一方の材料を乾式または湿式のエッチングで除去することでコントラストを発生させるケースが多い。しかし、材料の本来の状態を「破壊」するこれらの手法は、得られたコントラストを帰属することが往々にして困難となる。他には、TEMT (Transmission electron microtomography) という 3 次元観察に関わる手法も、ポリマーブレンドに有効であることが実証されている⁵⁶⁻⁵⁷。しかし、本論文においてターゲットとするようなポリマーブレンドは、ランダムな、かつ TEMT の観察切片の厚みよりもはるかに大きな構造をもっており、この手法の適用は困難である。

従来の透過型電子顕微鏡 (TEM) で軽元素間のコントラストを得ることが難しい理由は、その一次電子ビームの加速電圧の高さに起因する。電子線をサンプルに照射し、サンプルを透過した電子を用い像形成する TEM において、観察対象となる物質に対する電子ビームの透過力は、加速電圧の大きさに比例する。物質の観点からは、これは電子ビームに対する散乱力と言い換えることができ、軽元素は非常に弱い散乱力しかもっていない。そのため、微弱な散乱力しかもたない物質間の比較・識別が困難なのである。通常、TEM の一次電子ビームは、重元素を含む全ての元素を透過させるのに十分なエネルギーをもたせるため、例えば 200 kV の加速電圧に設定されている。このことが、軽元素間の散乱力の差に対する感度を下げる要因である。また、この高い加速電圧は、ノックオンダメージと呼ばれる一次電子ビームの弾性散乱によるダメージを顕著に起こし、これが軽元素からなるサンプルの観察の障害となる。本論文で用いる PVDF などのフッ素樹脂はこのダメージによる大きな影響を受ける代表ともいえる材料である。また、軽元素が起こすこの微弱な散乱のうちの多くは、重元素のような弾性散乱ではなく、非弾性散乱、特に熱拡散散乱である。すなわち、この熱

拡散散乱を有効に起こすことが軽元素間のコントラスト生成に繋がり、それは一次電子ビームの低加速化で達成できることが知られている⁵⁸。

ここまでに述べた軽元素間のコントラスト生成とノックオンダメージ低減の二つに対し有効性が期待できること、これが本論文における内部構造観察に LV-STEM を用いたモチベーションである。低加速電圧ビームを用いた軽元素材料に対する研究は多く行われており、ポリマーに対する研究も散見される^{59,60}。しかし、その数は多くない。また、LV-STEM の中でも、STEM-IN-SEM と呼ばれる透過型電子検出器付きの走査型電子顕微鏡 (SEM) は、2000 年代に入り広く市販され、現在では多く利用されている。本研究においては LV-STEM の中でもさらにはこの STEM-IN-STEM に分類される装置を使用し内部構造の観察を行った。

2.3.2 原子間力顕微鏡を用いた弾性率評価

原子間力顕微鏡はナノメートルスケールの先端径をもつごく細い探針を試料表面に近接させ、この探針が試料との相互作用力を検知しながら試料表面を走査することで、試料表面の様々な物性を得る手法である。多くは探針-試料間の斥力あるいは引力を検知することで試料表面の微細形状を計測する目的で活用される。しかし、高分子材料に対して特筆すべきは、探針を試料に接触させる際の荷重を制御し、かつ試料の応力を試料の変形量として検知することで力学的な物性を得ることができる点である。この手法はナノ触診 AFM⁶¹ と呼ばれ、静的な力学物性評価に留まらず、動的なレオロジーに関する評価にも発展させることが可能である。測定方法としては、単に試料に対して探針を水平に走査させるだけではなく、一定の空間的な周期性をもって試料に対して垂直に探針を押し込む動作を加える。また、単に一度の垂直動作ではなく、時間的な周期性、即ち一定の周波数をもって垂直動作を行い、その平均的な値を得る手法も存在する。ここで、試料に接触する探針は短冊状基板の端部に配置されている。基板のもう一方の端部は装置側に固定されており、いわゆる片持ち梁 (カンチレバー) である。探針が試料にかけた荷重 F は、このカンチレバーの反り量を D とすると、次式のフックの法則から得ることができる。

$$F = kD \quad (2.6)$$

ここで、 k はカンチレバーのバネ定数である。また、荷重に応じた試料の変形量 δ は次式で表される。

$$\delta = (Z - Z_0) - (D - D_0) \quad (2.7)$$

カンチレバーの動作はピエゾ素子により制御され、 Z はこの移動量を示す。また、下付きの0はそれぞれ接触の原点を示す。この Z と D を直接得ることができるのがナノ触診AFMであり、フォースディスタンスカーブと呼ばれる曲線で両者の関係性は示される。さらに、(2.6)式と(2.7)式を用い荷重と試料変形量の相関を示す荷重-変位曲線を得ることで、各種の物性評価を行うことが可能となる。例として、LDPE に対して測定した荷重-変位曲線を図2.2に示す。

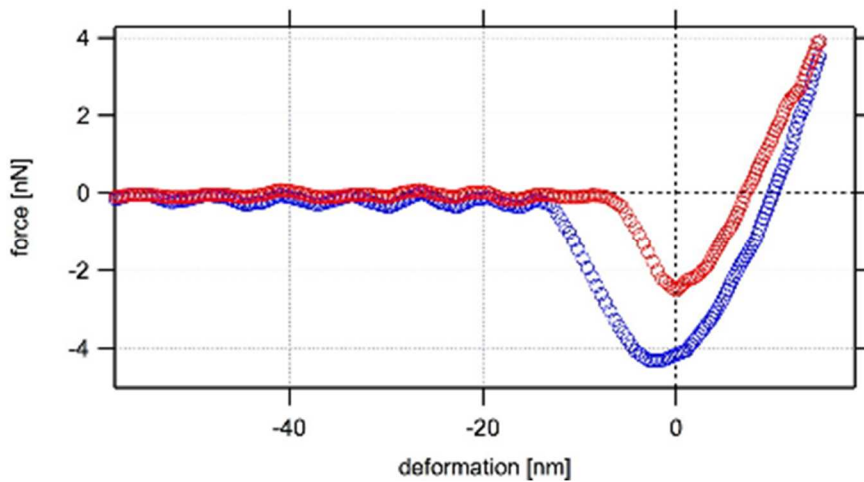


図 2.2 LDPE の荷重-変位曲線

縦軸が荷重であり、横軸は探針の変位量、即ちサンプルの変形量であり、接触原点を0としてプロットされている。赤色のドットで示される曲線が「行き」の探針が試料表面に近づく動きであり、青色のドットが「帰り」の探針が試料から離れる動きである。「行き」の曲線の接触原点におけるマイナスの荷重は探針-試料間にはたらく引力を表しており、ジャンプインと表現される。接触後は荷重の増加と共に変形量が大きくなり、設定した最大荷重に達した後、除荷される。「帰り」の曲線のマイナスの荷重は探針-試料間にはたらく凝着力であり、下向きのピークの頂点が最大凝着力となる。この荷重-変位曲線をナノスケール領域において得られることがナノ触診AFMの最大の利点であり、ポリマーブレンドやポリマーコンポジットをはじめとする種々の材料に対して応用が可能である。

この荷重-変位曲線から弾性率を算出するには、何らかの接触力学理論モデルを用いる必要がある。まず、弾性接触理論の基礎となる Hertz 理論を用い、AFM における探針-試料間にはたらく力 F と試料の変形量 δ の関係を表すと、次式のようなになる⁶¹。

$$F = KR^{\frac{1}{2}}\delta^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

ここで、 K は弾性定数と呼ばれ、試料のヤング率 E とポアソン比 ν を用い次式で表される。 R は AFM における探針を球状と考えた際の半径である。

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right) \quad (2.9)$$

(2.8)式と(2.9)式に示される通り、Hertz 理論においては両物体間にはたらく反発力のみが考慮されており、そのため、凝着力の効果がない系において有効な理論であるといえる。これを凝着力のある系へ拡張したのが Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)理論モデル⁶²であり、次式で表される。

$$a^3 = \frac{R}{K} (F + 2\pi wR) \quad (2.10)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (2.11)$$

(2.10)式の $2\pi wR$ が凝着力を表しており、 w は凝着エネルギーである。 a は球形探針の頂点からの試料との接触半径であり、非接触状態での引力相互作用を考慮したモデルとなっている。しかしこの理論においては、探針を押し込んでいく際に増加していく接触半径に起因する凝着力の増大を記述できていない。そのため、Johanson, Greenwood によって考案された「凝着地図」⁶³を基にすれば、この DMT 理論は弾性率が GPa を超える材料に対しては適用が可能であるが、それよりも弾性率の低い、柔らかい材料に対しては適用できない。その場合においては Johnson, Kendall, Roberts らにより次に示す式として導かれた JKR 接触解を用いる⁶⁴。

$$a = \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{F - F_C} + \sqrt{-F_C}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{a(-F_C)}{KR}} \quad (2.13)$$

$$F_C = -\frac{3}{2} \pi w R \quad (2.14)$$

実際の AFM 測定結果からの弾性率算出においては、これらの理論式から算出した力と試料変形量の相関曲線を、得られた荷重-変位曲線にフィッティングする。その際に、実測される Z と D に基づき得られる F と δ の他に、定量的な弾性率評価のために実測すべきパラメーターがある。それは k と R である。何れの値もカタログに記載されたスペックが存在するものの、カンチレバー毎にばらつきがあり、特に R については時々刻々と変化する。 k については通常、熱雑音スペクトルから求める手法が用いられ⁶⁵、 R は TipCheck と呼ばれる探針形状評価用サンプルの AFM 高さ像から探針形状を再構成し算出する。再構成した探針形状の例を図 2.3 に示した。

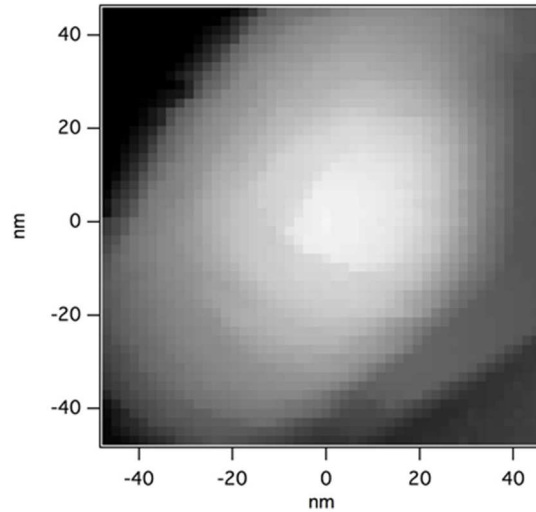


図 2.3 TipCheck の高さ像から再構成した探針先端形状

最後に、本論文における弾性率の算出は、DMT 及び JKR フィッティング理論のうち、適切なモデルを選択した。具体的には、高温における凝着力の大きい温度域の測定結果に対しては JKR モデルを、室温近傍の凝着力の小さい温度域の測定結果に対しては DMT モデルを適用した。

第 3 章

各種 PMMA/PVDF ブレンドにおける新奇微細構造の存在

3.1 目的及び本章の構成

これまでに述べてきた通りの複雑な物性を示す PMMA/PVDF ブレンドの内部には、これまでに明らかにされてこなかった微細構造が存在すること、そしてその構造がブレンドの示す物性の由来となっていること、これを検証するために各種の PMMA/PVDF ブレンドを作製し、種々の手法を用い評価した。

本章の構成を図 3.1 に概要として示した。本章で存在を明らかにした PMMA/PVDF ブレンドの内部構造は、溶液キャストブレンドにおける微細 PVDF 結晶ドメイン/PMMA マトリクス相分離構造と、溶融混練ブレンドにおける離散的ランダムコイル構造である。3.2 項において材料やブレンドの製法、各種評価手法について述べ、3.3 項ではこれらの結果のみを記載した。3.4 項では結果から着目される、図中に赤字で示した 3 つの事項について詳細な考察を加えた。一つ目は 3.4.1 項であり、第 2 章 2.1.1 項において述べた、熱力学的に導かれた融点降下現象に対し、新たに得られた構造から形態学的観点からの解釈を加えた。具体的には赤線で示した両者の界面の大きさと融点降下の大きさの相関性について述べた。二つ目は 3.4.2 項であり、DSC サーモグラムにおいて観測される低温融解成分についてその由来を考察した。最後に 3.4.3 項では PVDF が非晶状態、即ち両者が相溶状態と判断できるブレンド内部において観測される「離散的ランダムコイル構造」に対して、ドメイン及びマトリクスの組成に関する考察を加え、3.5 項にて結びとした。

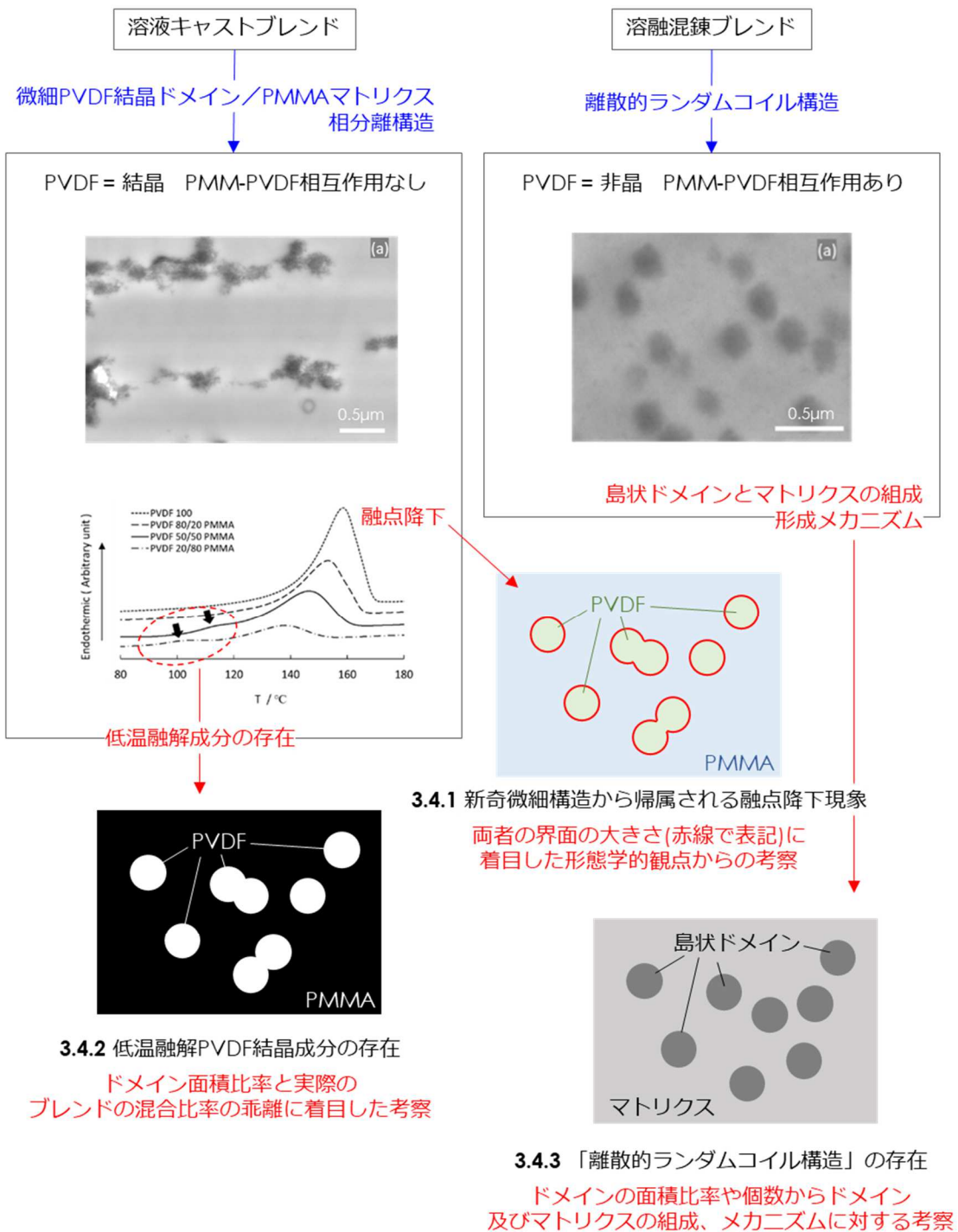


図 3.1 第 3 章の構成の概要

3.2 材料及び実験手法

3.2.1 混合物の作成

PVDF ($M_w \sim 120,000$) と PMMA ($M_w \sim 534,000$) は、Merck KGaA 社 (独) から購入したペレットを使用した。本論文において、ブレンド中の PVDF 比率は重量比で記載する。ブレンドは溶液キャスト、熔融混練の二つのプロセスを用い作製した。溶液キャストはまず、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を用い、PMMA と PVDF の混合物を濃度 3 g/100 ml に調液し室温でガラス表面にキャストした。その後、減圧 (34 kPa)、空気流下に 1 週間保持し DMF をゆっくりと蒸発させた。こうして得たフィルムを真空下でさらに 1 週間乾燥させた。熔融混練ブレンドはまず、DSM Xplore 社 Model MC 5 (蘭) 二軸混練機を用い 200°C で 10 分間混練した。その後、冷却条件によってブレンドの状態が変化することを考慮し、混練後のストランドを室温で放置するか、あるいは氷水で急冷してストランド形状の試料を得た。

3.2.2 DSC を用いた熱物性測定

ブレンドの熱物性測定は、日立ハイテクサイエンス社 EXTAR6000 (日) 示差走査熱量計 (DSC) を用いて、10°C/min の昇温条件で行った。

3.2.3 LV-STEM を用いた内部構造可視化

日立ハイテク社 S-4800 (日) 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用い、加速電圧 30 kV でブレンドの内部構造を可視化した。観察用の超薄切片は、Leica Microsystems GmbH 社 UC-6 Ultra-microtome (独) を用い、室温にて作製した。

3.2.4 FT-IR を用いた相互作用性評価

Thermo Fisher Scientific 社 AVATAR 370 (米) を用い行った。Ge プリズムを用いた ATR (Attenuated Total Reflection) 法を適用し、波数分解能は 1 cm^{-1} とした。PMMA と PVDF の相溶性の源は、図 3.1 に示した PMMA のカルボニル基の C=O と PVDF の CH₂ ユニット間の水素結合である。詳細は第 2 章 2.1.2 項に記載したが、水素結合による C=O バンドの低波数シフトを確認することで、水素結合の有無や程度を判断した。

3.3 結果

3.3.1 溶液キャストブレンドの熱物性とモルフォロジー

図 3.2 は、様々な混合比の PMMA/PVDF ブレンドと PVDF 単体の溶液キャストブレンドの DSC 曲線である。PVDF 結晶の融解による吸熱ピークは、PVDF 比率の低いブレンドを含め全てのブレンドで観測された。各ブレンドの吸熱ピークは PVDF 比率が低いほど低温側にシフトしたが、そのピーク形状はほぼ同じであった。しかしここで、PVDF 比率の低いブレンドにおいて、主の吸熱ピークよりも低い温度域に存在する小さなピークに着目されたい。これらのピークは図中に矢印で示したように、PVDF 20%のブレンドでは 100°Cより少し高温側に、PVDF 50%のブレンドでは 110°Cより少し高温側にそれぞれ存在している。これらの小さな吸熱ピークは先行研究⁸においても観測されているが、その起源については議論されていない。本論文においては、後の 3.4.2 項においてこのピークに対する詳細な考察を加える。

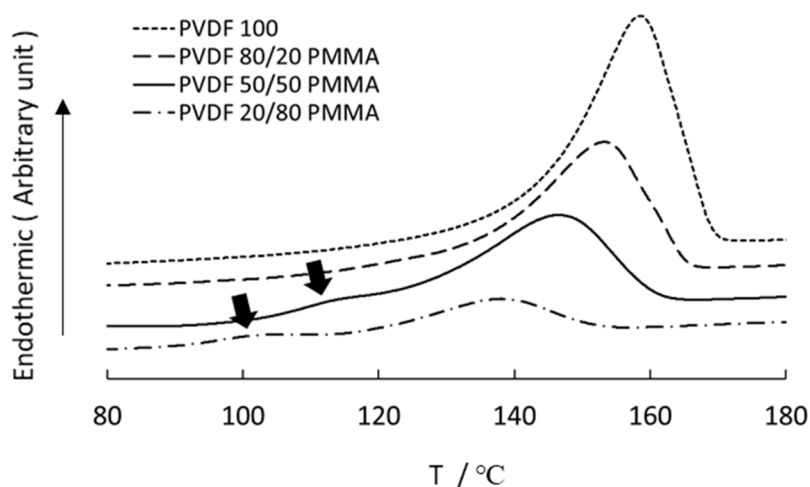


図 3.2 混合比率の異なる PMMA/PVDF 溶液キャストブレンドの DSC 曲線
矢印が着目する低温吸熱ピークを示す

図 3.3 には DSC 曲線から読み取った融点 (T_m) を、図 3.4 にはやはり DSC 曲線から算出した融解ピークの面積を PVDF 重量比率に対してプロットした。図 3.3、図 3.4 ともに、図中には西らによる研究のデータ⁸を重ねて表記した。 T_m は結晶の融解が完了した温度、即ち吸熱ピークの高温側の終点を用いた。図 3.4 の破線は PMMA と PVDF 間の相互作用がなく、

結晶化可能な PVDF が全て結晶化している場合にとる直線である。本実験のいずれの値もこの破線に近接していることから、ブレンド中の結晶化可能な PVDF のほぼ全てが結晶化していることがわかる。図 3.3 および図 3.4 に示した PVDF 単体の融点とブレンドの融点降下、および破線に近い吸熱ピークの面積はすべて以前の研究⁸の結果を再現している。また、PVDF 単体の融解エンタルピーは 58.1 J/g であり、これも先行研究⁶⁶の結果とよく一致している。

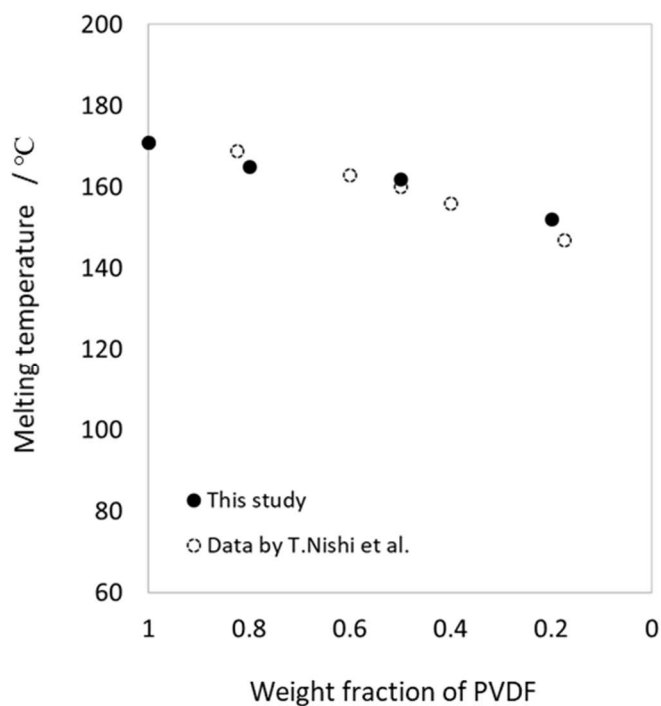


図 3.3 溶液キャストブレンドの PVDF 結晶融点の PVDF 重量分率への依存性

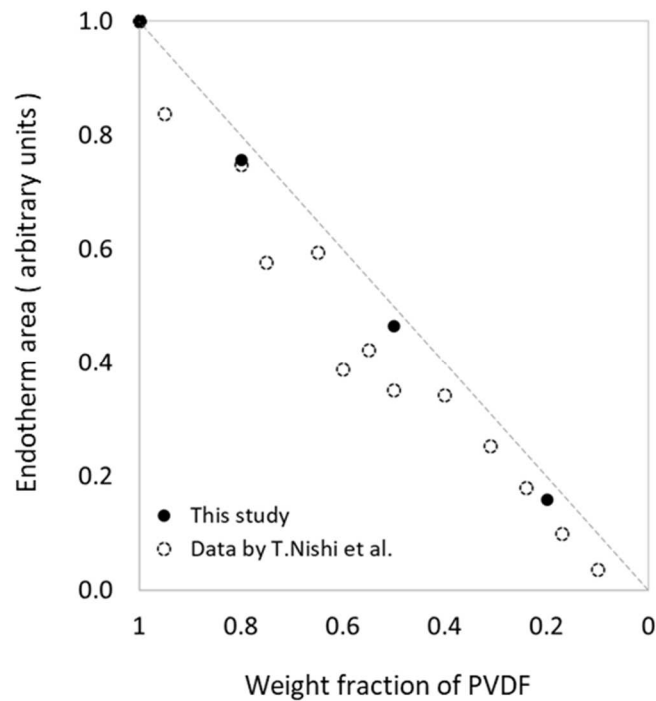


図 3.4 溶液キャストブレンドの吸熱ピーク面積の PVDF 重量分率への依存性

図 3.4 は、種々の混合比のブレンド内部の LV-STEM 像である。図中の暗いコントラストは PVDF 結晶のドメインであり、スケールバーの $0.5\ \mu\text{m}$ よりもさらに細かいスケールの構造がブレンド内部に存在することを示している。具体的には PVDF 比率が 20% の場合、PVDF 結晶は直径約 200 nm の島を形成している。PVDF 比率が 50% になるとこの島が互いに連結されていき、PVDF 比率 80% においては PVDF 結晶が視野全体を支配する。本研究では加速電圧 30 kV の LV-STEM を用いて、重金属染色やエッチングなどの前処理を行うことなく PVDF 結晶とアモルファス PMMA ドメインのコントラストを得ることができた。

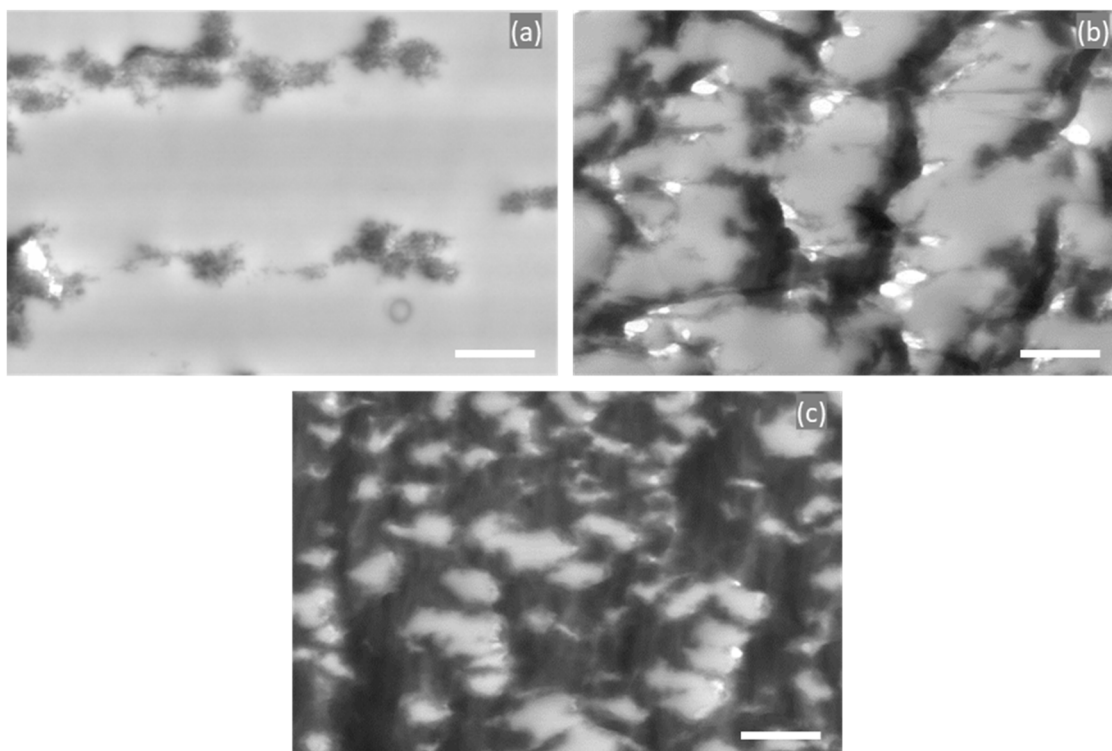


図 3.5 溶液キャストブレンド内部の LV-STEM 像
 (a) PMMA/PVDF = 20/80、(b) 50/50、(c)、80/20
 スケールバー：0.5 μm .

3.3.2 溶融混錬ブレンドの熱物性とモルフォロジー

図 3.6 は、いくつかの異なる冷却条件で作製した PVDF 50%と 20%の溶融混錬ブレンドの DSC 曲線である。Cooled in DSC (-20°C/min) は、溶融混錬ブレンドを DSC 装置内で 200°C に 30 分間保持した後、-20°C/min で室温まで冷却したことを意味する。PVDF 結晶に由来する吸熱ピークはどのブレンドにも見られず、PVDF が非晶状態で存在していることがわかる。また、これらの LV-STEM で可視化した内部構造を図 3.7 に示したが、全てのサンプルで微細な海島構造が観測されている。島の大きさは直径が概ね 300 nm 程度であり、PVDF 比率 50%のブレンドと 20%のブレンドの間でこの大きさに変化はなく、冷却条件による構造の変化も見られない。暗いコントラストを示す島が何であるかについては考察の項で詳しく述べるが、海の領域よりも PVDF 比率が高い PMMA/PVDF 混合物と判断される。

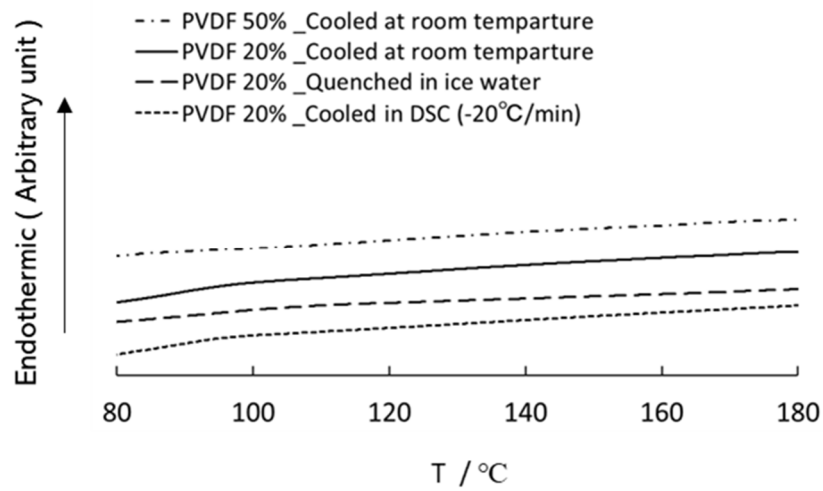


図 3.6 冷却条件の異なる PMMA/PVDF 溶融混練ブレンドの DSC 曲線

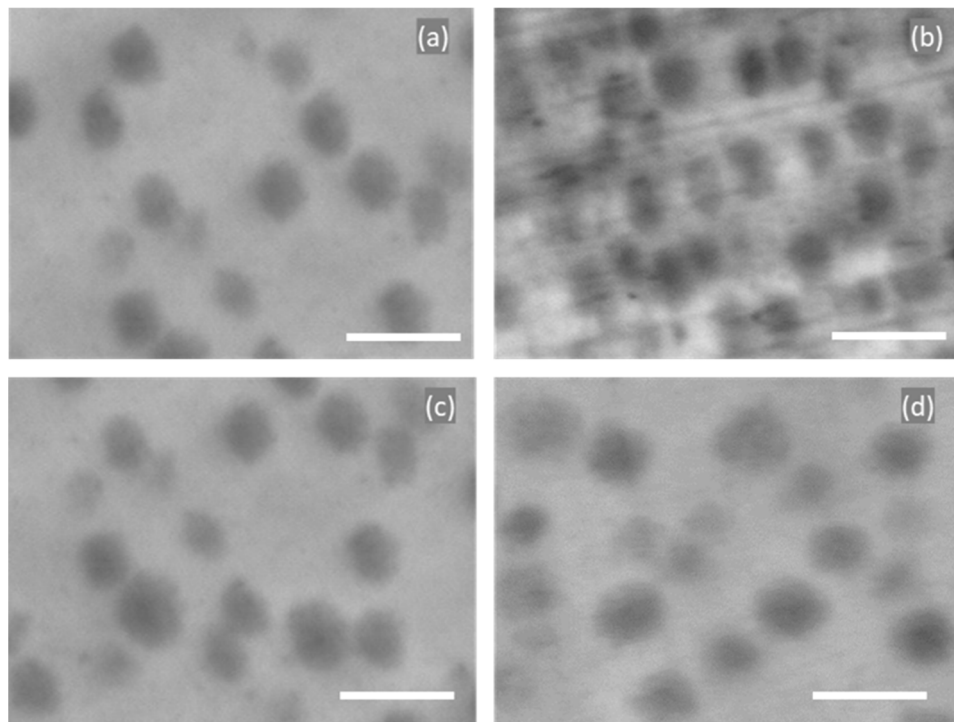


図 3.7 冷却条件の異なる PMMA/PVDF 溶融混練ブレンドの LV-STEM 像
 (a) 室温で冷却した PVDF 20%ブレンド、(b) 室温で冷却した PVDF 50%ブレンド、
 (c) 氷水で急冷した PVDF 20%ブレンド、
 (d) DSC 内で-20°C/min で冷却した PVDF 20%ブレンド
 スケールバー：0.5 μm

3.3.3 PMMA-PVDF 間相互作用力の定量

図 3.8 には、FT-IR 測定により得られた PMMA のカルボニル基の C=O バンドに対応する吸光スペクトルを示した。前述したように、PMMA と PVDF が相互に作用し水素結合を形成するとこのピークは低波数側にシフトする。また、PVDF が非晶状態でのみこの水素結合を形成することがわかっている¹³。図 3.8 を見ると、点線で示した PMMA 単体のピークと比較し、実線で示した溶液キャストブレンドではシフトが見られないのに対し、破線で示した溶融混練ブレンドでは水素結合の形成を示す低波数側へのシフトが確認される。これは先に示した DSC 測定結果と一致している。すなわち、溶液キャストブレンドには結晶化した PVDF のみが存在し、溶融混練ブレンドには非晶状態の PVDF のみが存在することを示している。

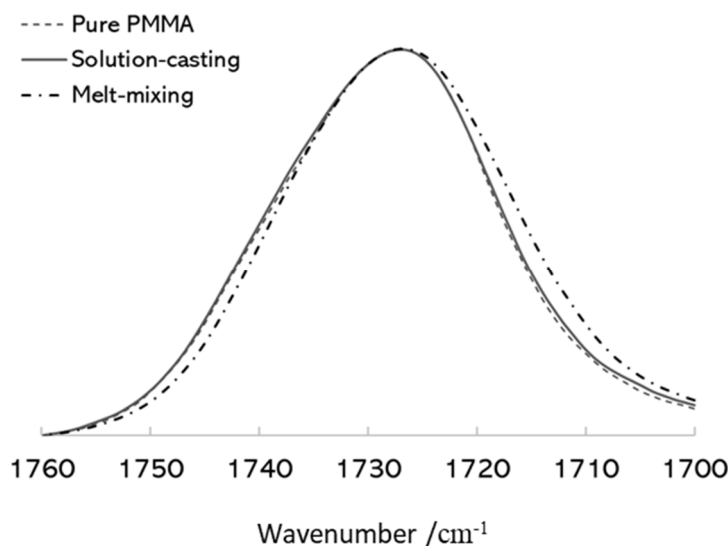


図 3.8 PMMA カルボニル基由来の C=O バンド吸光度
溶液キャスト及び溶融混練ブレンドの PVDF 比率は何れも 50%

3.4 考察

3.4.1 新奇微細構造から帰属される融点降下現象

まず、Nishi-Wang 式で導かれる PVDF 結晶の融点降下に対し、これを形態学的な観点から考察する。式(2.4)を見ると、左辺の融点降下の度合いは $1 - V_2$ 、すなわち V_1 、結晶性ポリマーの比率を変数とした関数である。これは、ブレンド中のポリマーの重合度が極めて大き

く、 χ_{12} は特定の条件下において各ポリマーペアに固有のものだからである。しかしここで、両者の「相互作用の程度を表す χ_{12} が固有」であるにも関わらず、「融点降下の大きさが混合比によって変化する」のは、直感に反するように思われる。言い換えると、 χ_{12} が固有のものであれば融点降下の度合いも両者の混合比に関わらず一定になることの方が理解しやすい。さらに言うと、融点降下の大きさは結晶性ポリマーの比率を変数とした関数ではなく、相互作用パラメーター χ_{12} を変数とした関数になることが直感的ということである。これに対する解として、PMMA と PVDF が接触し、相互作用しうる界面領域に着目した。

本研究のような 2 次元画像における海島構造の界面の大きさは島の外周に対応する。しかしこの外周の長さは島の面積により変化するため、何らかの正規化を行う必要がある。そのため、外周の長さを面積で割ることでこれを行った。この値は島の大きさが一定でありかつ島同士が接触していなければ、視野内の島の数にかかわらず常に一定である。図 3.9 には、各ブレンドの STEM 像を画像解析して算出した、PVDF ドメインに対応する暗コントラストの外周の長さ (Perimeter) を面積で割った値を示している。解析は $100\sim 150\ \mu\text{m}^2$ の面積で取得した図 3.10~3.12 について行い、解析のために暗部と明部のコントラストを元の画像とは逆にしている。結果、周囲長は混合比率によって変化した。図 3.5 の画像解析前の STEM 画像では、PVDF の比率に関わらず構造の周期性は同じである。しかし、PVDF の混合比が高くなるにつれて連結した島が目立つようになった。この連結性が図 3.9 に表される周囲長の変化の原因である。次に、この周囲長の変化とブレンドの PVDF 結晶融点との関係を明らかにするために、両者を図 3.13 にプロットした。PVDF 結晶融点の PVDF ドメイン周囲長に対する変化曲線は、図 3.4 の PVDF 結晶融点の PVDF 存在比率に対する変化曲線とほぼ同じである。このことが、周囲長、すなわち界面領域の大きさが融点降下と密接に関係していることの証左と考えられる。

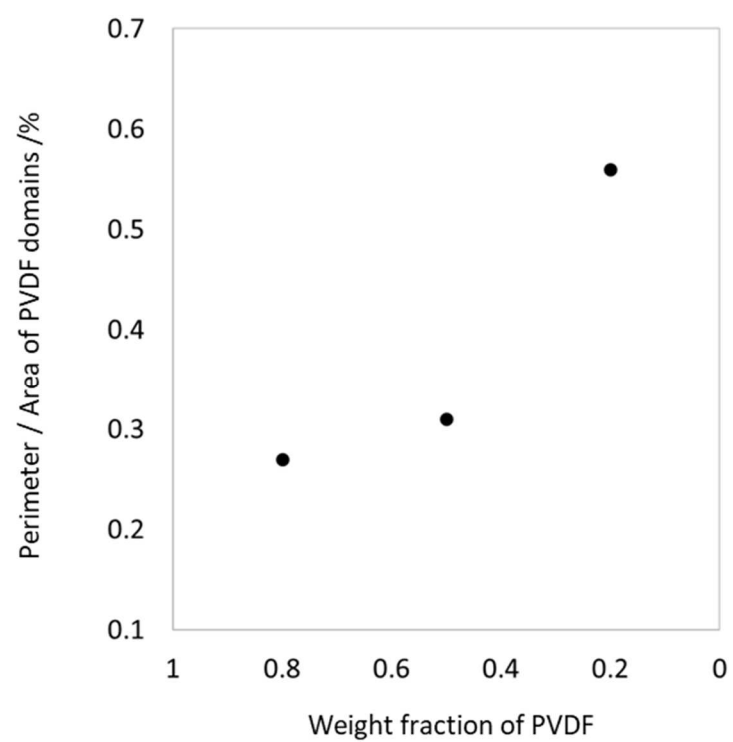


図 3.9 周囲長の重量分率への依存性

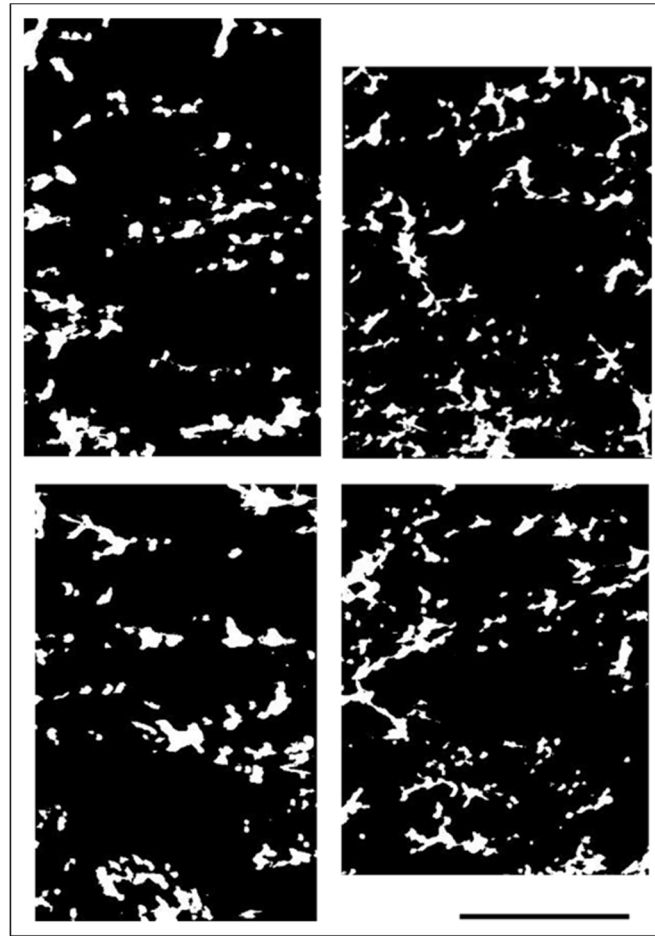


図 3.10 周囲長及びドメイン面積の計算に使用した二値化画像
(PVDF 20%の溶液キャストブレンド)
スケールバー：1.0 μm

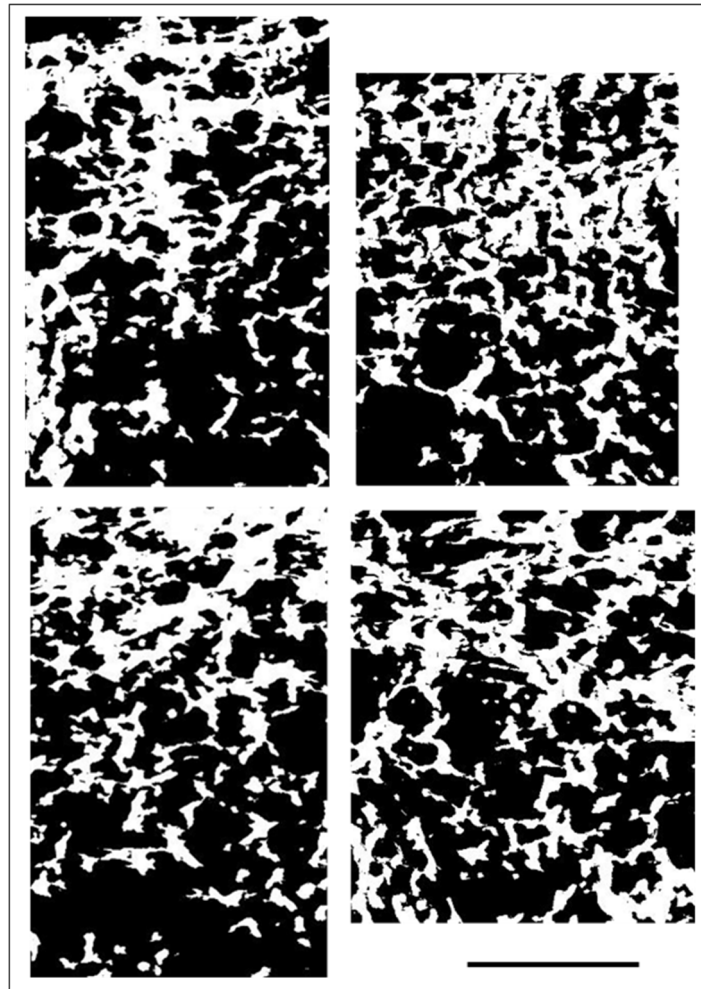


図 3.11 周囲長及びドメイン面積の計算に使用した二値化画像
(PVDF 50%の溶液キャストブレンド)
スケールバー：1.0 μm 。

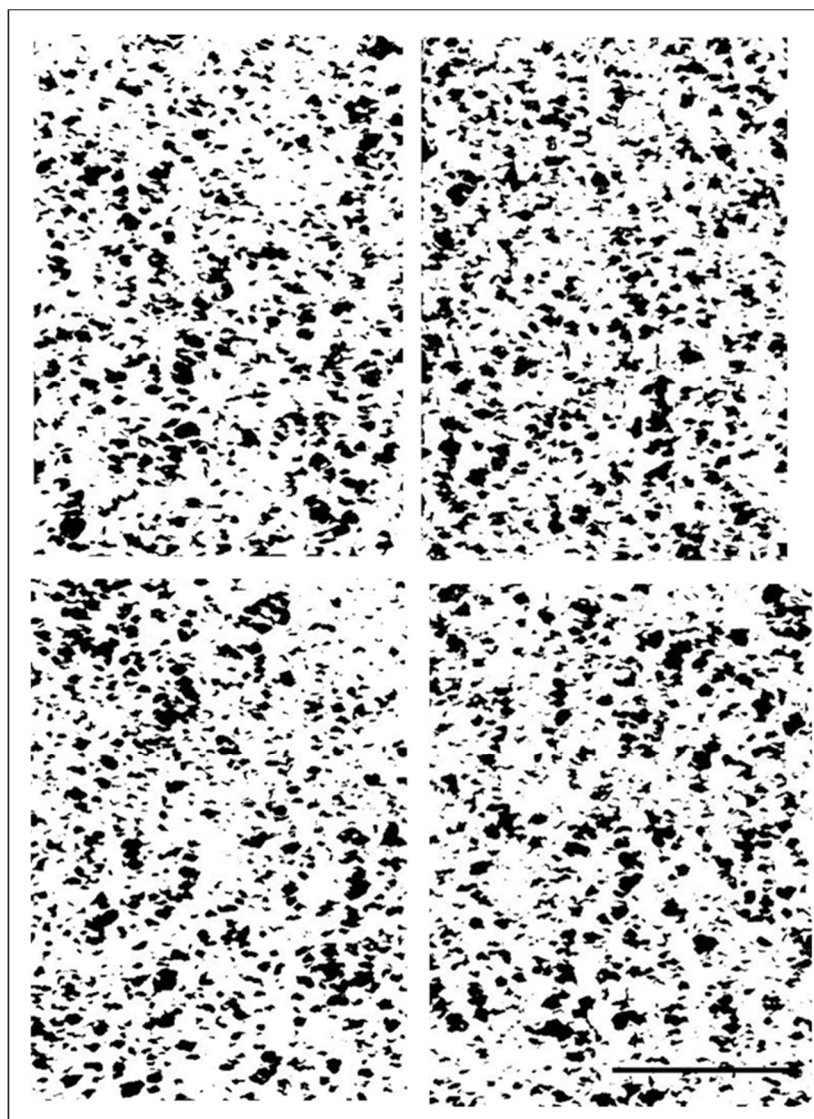


図 3.12 周囲長及びドメイン面積の計算に使用した二値化画像
(PVDF 20%の溶液キャストブレンド)
スケールバー：1.0 μm

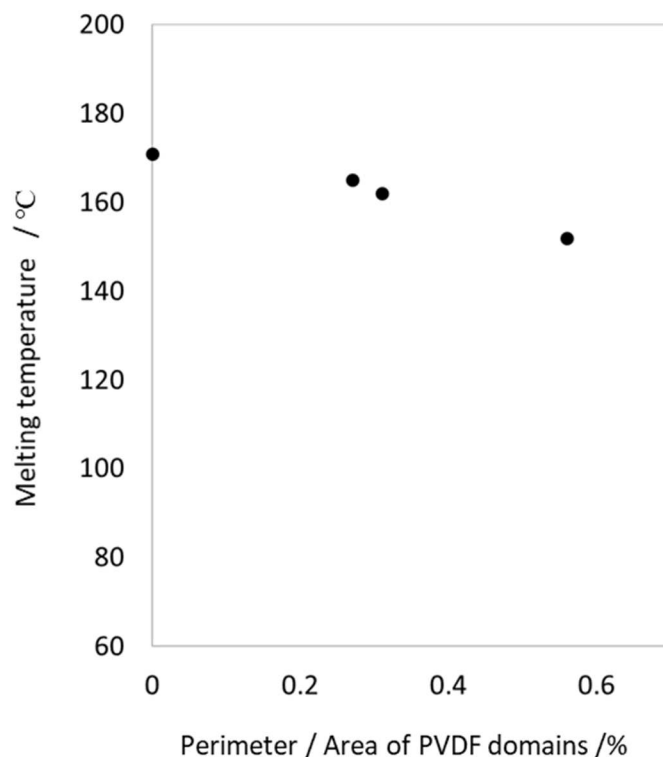


図 3.13 PVDF 結晶融点の周囲長／ドメイン面積比率への依存性

ここで最後に、PVDF と PMMA の界面がドメインの周囲にしか存在しないことを述べる必要がある。仮に PMMA がドメインの内部に存在していたとすると、着目してきた界面領域以外に PMMA と PVDF が接触する部分が存在することになり、ここまでの議論が破綻することとなる。可能性としては PMMA がドメインの内部、より具体的にはドメイン内部の非晶 PVDF 領域に存在していることが考えられるが、これは次の実験事実から否定される。1 つは、FT-IR 測定で PMMA と PVDF の相互作用が確認されなかったことである。仮に PMMA が非晶 PVDF 領域に存在するのであれば、非晶状態の両者が接触していることとなり、前述のように両者の相互作用が FT-IR で検出されるはずである。もう 1 つは、ドメインの面積比率とブレンドの PVDF 比率の関係である。各ドメインの内部に PMMA が存在していた場合、ドメインの面積比率は PVDF の混合比率よりも大きくななければならない。そこで、画像解析により得られたドメインの面積比率を表 3-1 に示したが、PVDF 80% のブレンドの暗コントラストドメインの面積比率は PVDF の混合比率とほぼ同じであり、PVDF の混合比が低いブレンドにおいても、少なくとも PVDF の混合比率より小さい。このことから、界面はドメインの周辺部にのみ存在していると判断することができる。

表 3-1 STEM 像の画像解析により算出した暗コントラストドメインの面積比率

PVDF weight fraction (%)	Analysis number	Area ratio of dark contrast domains (%)
20	n1	10
	n2	10
	n3	11
	n4	11
50	n1	36
	n2	32
	n3	39
	n4	38
80	n1	78
	n2	78
	n3	75
	n4	77

3.4.2 低温融解 PVDF 結晶成分の存在

3.3.1 項で述べた、PVDF 比率が 20%および 50%のブレンドで顕著に観測される主の吸熱ピークよりも低温側に存在する吸熱ピークについて考察する。図 3.14 には、各ブレンドの DSC 曲線を、吸熱のピークトップで規格化しさらにベースライン補正を行い表記した。着目する低温側の吸熱ピークは規格化及びベースライン補正前と同じく矢印で示した。このピークの面積は、PVDF の比率が低くなるにつれて大きくなっていることが特徴である。

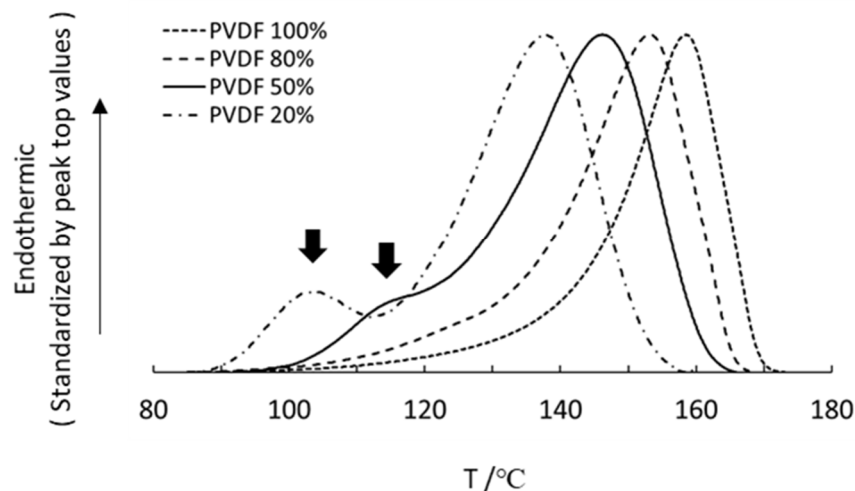


図 3.14 規格化及びベースライン補正を行った溶液キャストブレンドの DSC 曲線
矢印が着目する低温吸熱ピークを示す

この低温吸熱ピークの由来に対して最も説得力のある現象は、「微細な PVDF 結晶の融解」である。しかしまずここでは、それ以外の可能性について過去の研究事例も紐解きながら触れていく。このピークが融解によるものでないとする、2つの可能性が考えられる。1つ目はブレンドのガラス転移温度 (T_g) である。本実験に使用した PMMA と PVDF の T_g はそれぞれ 97°C と -40°C であり⁶⁷、ブレンドの T_g は混合比や相溶性に応じてそれぞれの T_g の間で変化する。実際、図 3.15 に示した低温域の DSC 曲線の通り、矢印で示した低温吸熱ピークよりもさらに低い温度でガラス転移が起こっていることがわかる。これらのブレンドでは、ガラス転移が非常に緩慢に起こるため正確な T_g を判別することは困難であるが、少なくとも PVDF20% のブレンドの T_g は約 30~40°C に存在すると判断できる。2つ目の可能性は、いくつかの先行研究で PVDF 特有に存在することが示されている 60°C 付近の吸熱ピークである。このピークの起源は明確ではないが、次のような可能性が提案されている⁶⁸：上部ガラス転移⁶⁷、乱れた結晶内での PVDF セグメントの再編成⁶⁹、結晶/アモルファス界面での緩和に対応する分子運動⁷⁰、準結晶の融解⁷¹。しかし本実験においても、着目する低温吸熱ピークとは別にこの 60°C 付近の吸熱ピークが観測されており、この低温吸熱ピークの起源とはなりえない。

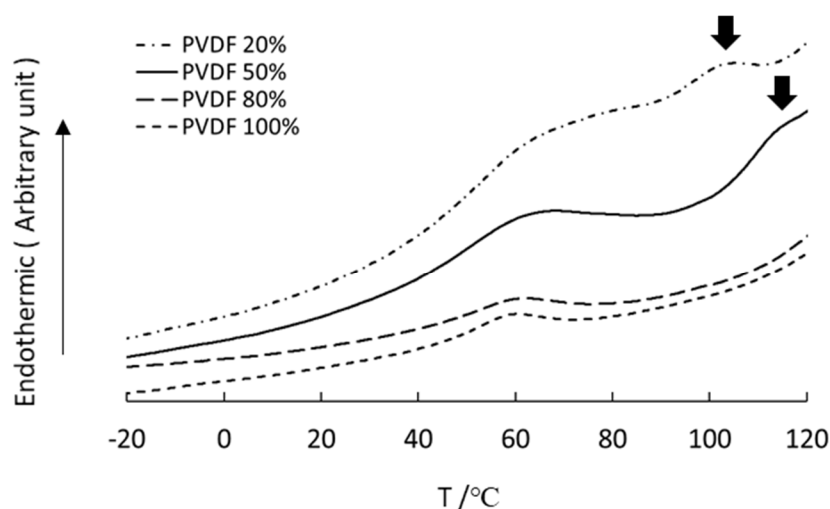


図 3.15 溶液キャストブレンドの低温域の DSC 曲線
矢印が着目する低温吸熱ピークを示す

DSC 測定で観測される低温吸熱ピークの存在という意味では、過去にも類似の研究例がある。ポリブチレンサクシネート (PBSA) に対する例であり、本実験のような低温吸熱ピークが確認され、その起源について議論されている^{72,73}。これらの研究では融液からの非等温結晶化において、特に冷却速度が大きい場合には低温で融解する成分が生成される現象を確認しており、その理由を結晶子の熱的安定性が低いことと結論づけている。この知見は本研究における実験とは混合や結晶化のプロセスが異なるため、直接本研究の結果の解釈に適用できるものではない。しかし、1つのポリマーから異なる状態の結晶が生成されるという事実において、本研究で観測された低温吸熱ピークが、主結晶とは別の状態をなす結晶の融解に起因することを支持する材料になる。ただ、DSC 測定や過去の研究例のみからこの起源を明らかにすることは困難であり、ここで LV-STEM により得られた構造と掛け合わせた考察が有効となる。

先に示した表 3.1 を見ると、PVDF 80%ブレンドでは暗コントラストの面積比率は PVDF 比率とほぼ同じであるが、PVDF 20%ブレンドでは PVDF 比率の約半分しか暗コントラストとして現れていない。暗コントラストの面積比率をブレンドの PVDF 比率で除した値の平均値を図 3.16 にプロットすると、ブレンドの PVDF 比率と暗コントラスト面積比の乖離が PVDF の減少とともに大きくなっていることがわかる。つまり、PVDF 80%のブレンドでは暗コントラストの中にすべての PVDF 結晶成分が含まれているが、ブレンドの PVDF 比率が減少するのに伴い、STEM 像に暗コントラストとして現れない PVDF 結晶の存在が多くなることを示している。この STEM 像に現れない結晶は、そのサイズが原因と考えられる。

今回の観察で使用した試料切片の厚みは約 100 nm であり、これは高分子材料をウルトラミクロトームで作成したサンプルの標準的な厚さである。この切片の厚みよりも十分に小さいサイズの結晶が存在していた場合、今回の観察において可視化されないこととなる。この微細な PVDF 結晶が、これまで着目してきた DSC 測定により観測される低温融解ピークの起源と考えられる。微細な結晶であるためその融点は主となる結晶と比較し低温域に存在し、また、ブレンド中の PVDF 比率の低下に伴い増加する傾向が画像解析及び DSC 曲線のいずれとも合致している。

低 PVDF 比率のブレンドに特有の微細結晶が形成される原因としては、結晶化可能な PVDF セグメントの不足と輸送過程の長期化、すなわち希釈効果と、高い T_g をもつ PMMA 成分の増加によるブレンド全体の T_g の上昇による PVDF の運動性の低下の 2 つが考えられる。また、今回観察されなかった微細な結晶を可視化するには、2 つのアプローチが同時に必要と考えられる。1 つは、第 2 章の 2.3.1 項で述べたような専用の環状検出器を備えた電子顕微鏡システムを使用すること、もう 1 つは、材料を凍結するなどして物性をコントロールしたうえで、さらに薄い観察試料を作成することである。

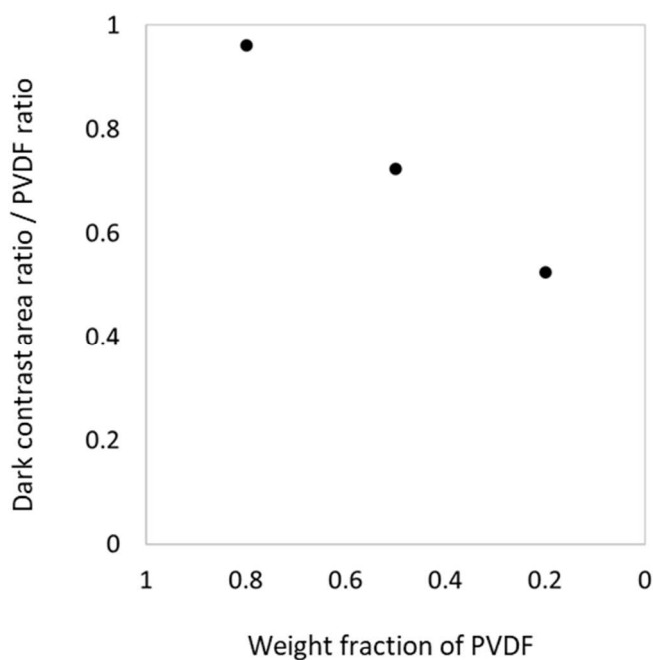


図 3.16 「暗コントラスト面積比率／ブレンドの PVDF 比率」とブレンド中の PVDF 重量分率との関係

ここで最後に、PVDF は半結晶性ポリマーであり結晶成分と非晶性成分を含むことから、STEM 像において暗コントラストを示すドメインが結晶成分であり、非晶成分はドメイン以外の部分に存在しているのではないか、という発想をもつかもしれない。このことについて補足の意味で説明を行う。本実験で用いた PVDF の融解エンタルピーは 58.1J/g であり、結晶化度としては 55%となる。この結晶化度は、実験的に PVDF を完全に結晶化させた過去の研究例の融解エンタルピー 104.1J/g ⁶⁹を基準としている。つまり、結晶化可能な PVDF をすべて結晶化させた場合においても、45%の非晶成分が含まれていることになる。この非晶成分がブレンド中のどこに存在しているかという点、結論としては暗コントラストのドメイン内部に存在している。図 3.17 は、LV-STEM で撮影した PVDF 20%ブレンドの高分解能画像である。PVDF に対応する暗コントラストのドメインの内部にはさらに明暗のコントラストが存在しており、これが PVDF の結晶成分と非晶成分に対応している。通常、半結晶ポリマーの非晶成分は結晶ラメラ間やフィブリル間に存在する。それぞれのスケールは、組成や結晶化のプロセスによって変化するが、例えば純粋な PVDF ではラメラ間の距離は 2.5nm と報告されている⁷⁴。また、図 3.17 の画像からフィブリル間の距離は数～数十 nm と見積もることができる。従って、これらの非晶成分は本実験の画像解析においては暗コントラストとして計算されることとなり、即ち PVDF 80%ブレンドの暗コントラスト面積比率の平均値が 77%であったことは、良い一致であるといえる。

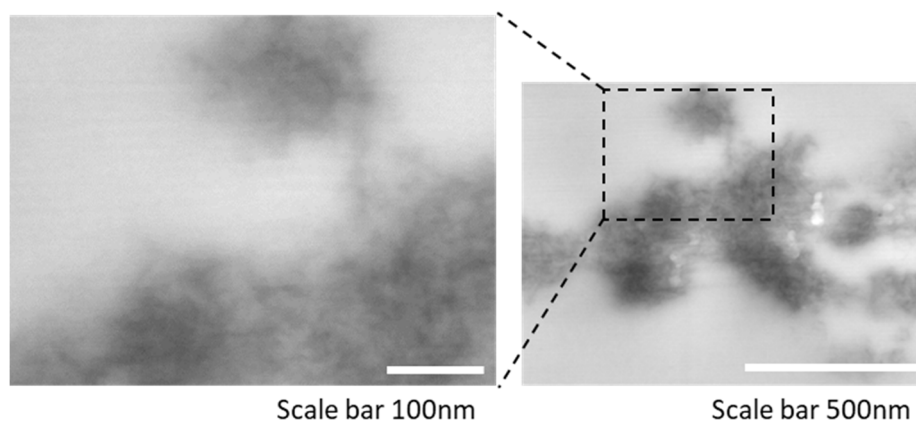


図 3.17 PVDF 20%溶液キャストブレンド内部の高分解能 LV-STEM 像

3.4.3 「離散的ランダムコイル構造」の存在

図 3.5 に示した熔融混練ブレンドの DSC 測定で、PVDF 20%、50%ブレンドの PVDF が非晶状態で存在していることは以前の研究⁷と一致しており、本実験での新たな発見は LV-

STEM で可視化された微細な海島構造である。まず、この構造は図 3.7(c)に示すように氷水で急冷したサンプルにおいても確認されることから、PMMA と PVDF の溶融混合状態をそのまま反映した構造であると判断できる。冒頭から述べている通り PMMA と PVDF は相溶性のポリマー対であり、溶融状態では「分子スケール」で混ざりあっている。この状態を LV-STEM は可視化したものと判断できる。この海、島がそれぞれ何であるかという考察を行うのが本項の目的であるが、その前に、二つの前提となる事象について説明を行う。一つ目は、透過電子顕微鏡の観察において、暗いコントラストは基本的に重い元素の存在を意味することである。本画像では、島がその暗いコントラストを示す原因としては PVDF のフッ素の存在にあることとなる。次に、溶液キャストブレンドの項で述べた、PVDF がもつ 60°C 付近の吸熱ピーク、帰属としては明確ではないが準結晶や何らかの構造の存在を示唆する成分と本実験で得られた構造との関係性を明らかにする。図 3.18 は、PVDF 20%溶融混練ブレンドの 1st スキャンと 2nd スキャンの DSC 曲線である。2nd スキャンとは、1st スキャンの後に 200°C から室温まで -20°C/min の冷却ステップを行った後に再度 10°C/min で測定したことを意味する。1st スキャンで観測される約 60°C の吸熱ピークは 2nd スキャンで消失しており、この現象は先行研究でも報告されている⁶⁷。図 3.7(a)の画像は溶融混練後のストランドを室温で冷却した試料について得られたもので、これは 1st スキャン、すなわち 60°C 付近に吸熱ピークが存在するブレンドに対応するものである。一方、図 3.7(d)の画像は、DSC 装置内で -20°C/min の冷却ステップを経た試料において得られたもので、これはつまり 2nd スキャンのサンプルの内部構造を反映している。これらに同様の海島構造が見られることから、本研究で確認された微細な海島構造の原因が、60°C 付近に吸熱ピークをもつ何らかの構造とは無関係であると判断できる。

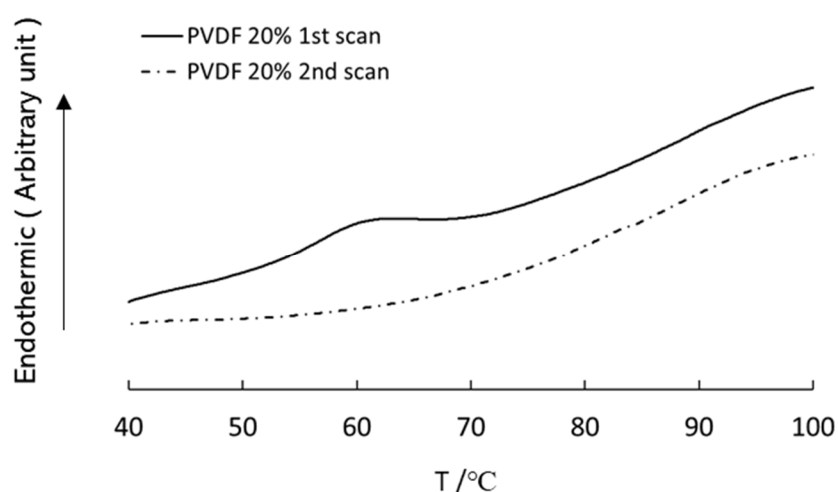


図 3.18 PVDF 20%溶融混練ブレンドの DSC 曲線

ここから本来の目的である、相溶状態の PMMA と PVDF において観測される海や島の組成に関する考察を行う。そのためにまず、溶液キャストブレンドと同じく画像解析を行い暗コントラストの島の面積比率を求めた。画像解析は図 3.19 に示した $5\text{ }\mu\text{m}^2$ 面積の 3 枚の画像について行った。その結果、PVDF 20%ブレンドの島の平均面積比率は 28%であり、これはブレンド中の PVDF 比率よりも大きい。このことは、少なくとも島の組成が純粋な PVDF ではなく、PMMA との混合物であることを示している。次に、海の領域に PVDF が存在するかどうかを判断するために PVDF 50%、20%ブレンドの単位面積当たりの島の数に計測した。図 3.20-21 に示す通り、同じ約 $14\text{ }\mu\text{m}^2$ 面積に存在する島は、PVDF 50%ブレンドが 78 個、PVDF 20%ブレンドが 129 個であった。ブレンドの PVDF 比率について、50%は 20%の 2.5 倍という関係性であるが、これに対し島は、129 個が 78 個の 1.6 倍にしかない。このことは、少なくとも PVDF 50%ブレンドの海の領域に PVDF が存在していることを意味している。PVDF 20%についてこれらのデータから明確な回答を得ることは難しいが、PVDF 50%ブレンドとの構造の類似性から、PVDF 20%ブレンドの海の領域にも PVDF が存在する可能性が高いと考えられる。

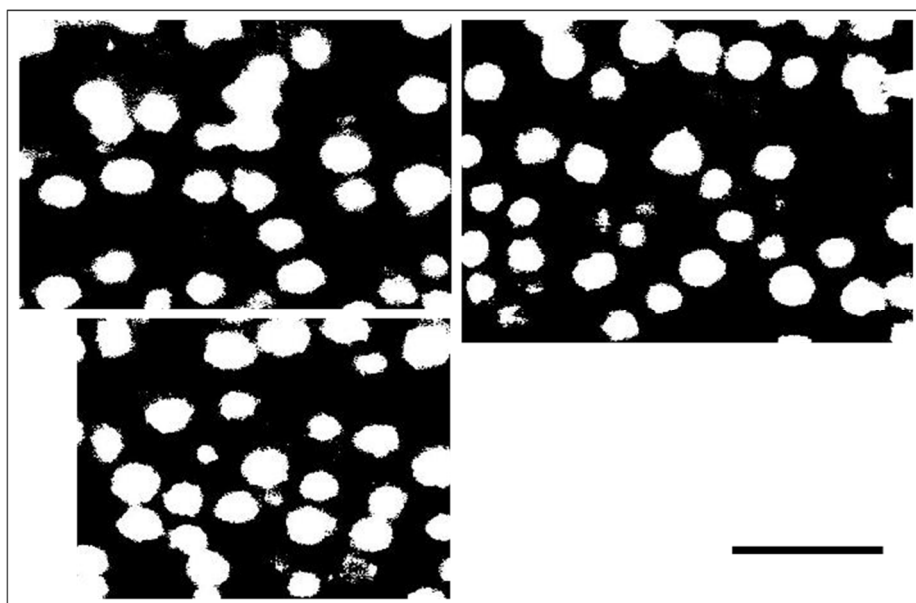


図 3.19 PVDF 20%溶融混練ブレンド STEM 像の二値化画像

スケールバー：0.5 μm .

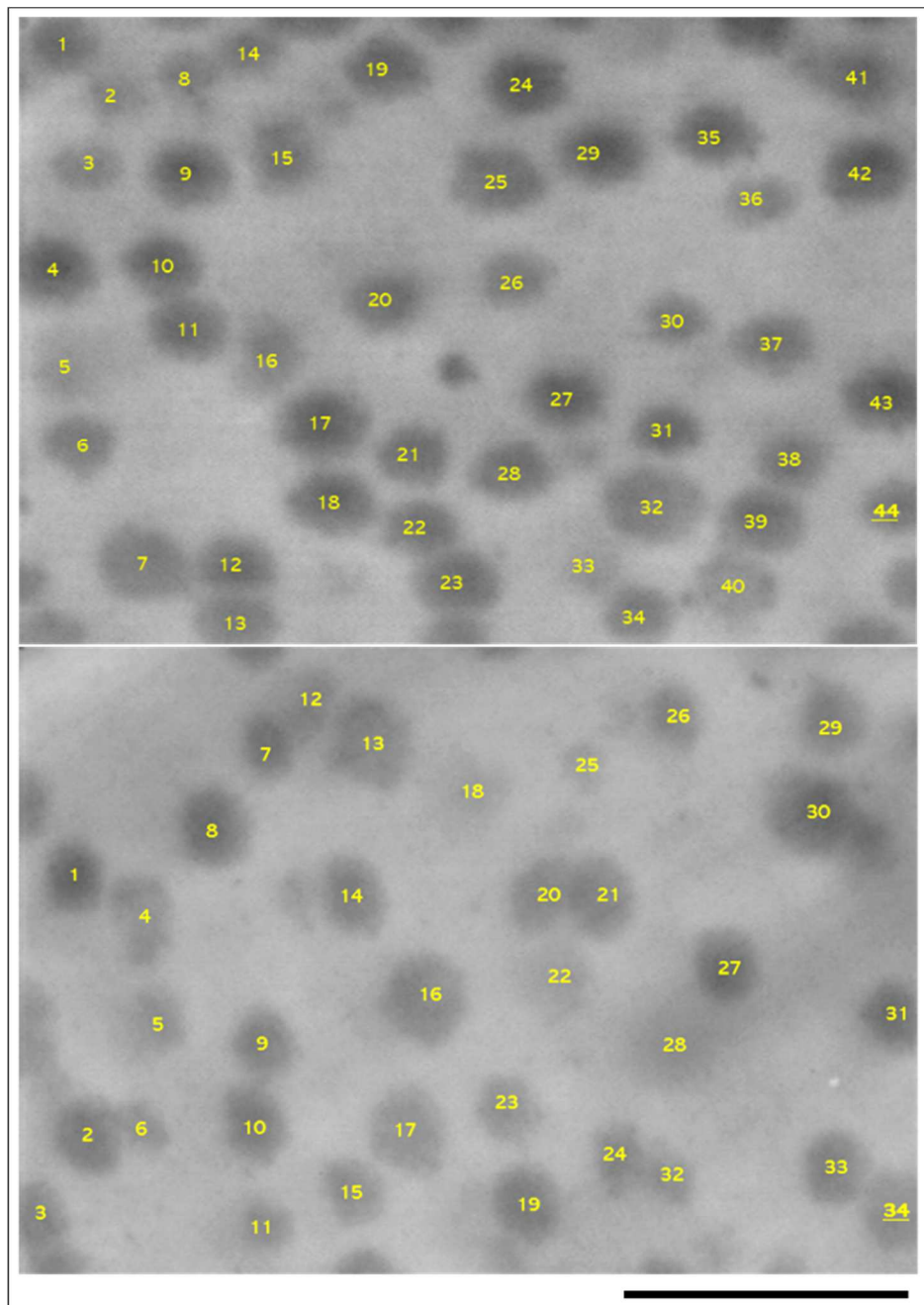


図 3.20 PVDF 20%ブレンドの島数の計測結果
スケールバー：1.0 μm

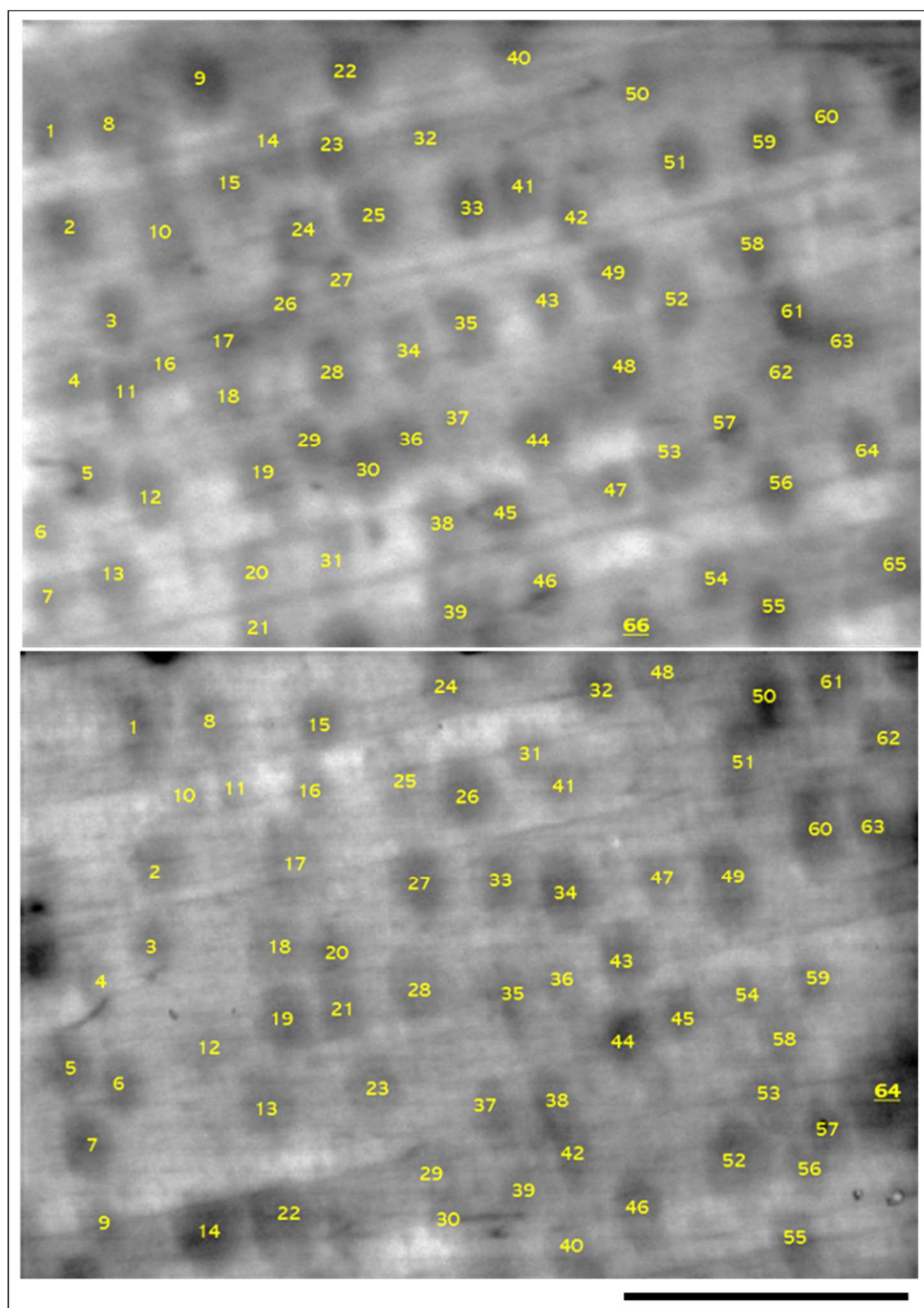


図 3.21 PVDF 50%ブレンドの島数の計測結果
スケールバー：1.0 μm

次に、この微細な海島構造における PVDF 分子の状態について考察する。本実験で使用した PVDF は重量平均分子量が約 50 万であり、その分子鎖長は約 2 μm と判断される。これは、先の研究⁷⁵で分子計算により求められた約 3 nm/12.5 モノマーという値から導かれた

ものである。海島構造の島の直径は約 300 nm であり、この PVDF 分子が糸まりのような形態をとったランダムコイルにおいて想定されるサイズと乖離がない。また、PVDF 比率が 50%と 20%のブレンドの間でドメインのサイズが変わらないことも、この構造の支配的因子が PVDF の分子鎖長にあること、即ちドメインが PVDF 一本鎖からなるランダムコイルに対応していることを支持している。溶液中分子のモデルとして一般的であるランダムコイル構造は、溶液を内包した形で分子が糸まりを形成している。本実験における島状ドメインも、PVDF 分子が一定の PMMA を内包した状態で糸まりを形成し、かつ、これが空間に離散的に存在していることが特徴である。このことから、この構造を「離散的ランダムコイル構造」と名付けた。この構造形成のメカニズムや、その後の PVDF の結晶化挙動に対して与える影響については、次の第 4 章で実験データと共に詳細に記述する。

3.5 結論

種々の実験により、序論で述べた仮説の通り PMMA/PVDF ブレンドには種々のナノスケール構造が存在していた。そして LV-STEM は電子顕微鏡が不得手とする軽元素で構成された物質間のコントラスト生成に有効な手段であることが示された。LV-STEM は PVDF 結晶と PMMA 間のコントラストのみならず、PMMA/PVDF 混合物の組成比の違いによるわずかなコントラストをも生成することができた。得られた構造に対して画像解析を行い、これを DSC や FT-IR の測定結果と紐づけ考察することで、PMMA/PVDF ブレンドに対して以下に示す 3 つの新しい知見が得られた。

- ・ ブレンド内部の PMMA/PVDF 界面領域の大きさは PVDF 結晶の融点降下と密接に関係している
- ・ 溶液キャストブレンドで観測される DSC 曲線の低温融解ピークはドメインを形成していない微細な PVDF 結晶に由来している
- ・ PVDF が非晶で存在している状態、つまり PMMA と PVDF が相溶している状態において両者が「離散的ランダムコイル構造」を形成している

第 4 章

溶融混練ブレンドの熱アニールによる結晶化挙動の追跡

4.1 目的及び本章の構成

4.1.1 目的

第 3 章において明らかになった点の一つは、溶融混練ブレンド内部の「離散的ランダムコイル構造 (The discrete random coil structure)」の存在である。LV-STEM を用いることで可視化されたこの構造において、暗いコントラストを示す島状のドメインはマトリクスに対して PVDF リッチな組成をもつ。また、DSC 測定によりブレンド中の PVDF は全て非晶状態で存在していることがわかり、このことから両者は相溶状態にあると判断される。この実験に用いた PVDF はその分子量から分子鎖長が約 $2\ \mu\text{m}$ と判断され、ドメインのサイズはこの分子鎖がコイル状になったスケールと乖離がない。さらに、ブレンドの混合比率とドメインの面積比率の関係性から、ドメイン内部にも PMMA が存在していることがわかり、まさに溶液中において高分子鎖がとるランダムコイル構造がブレンドの内部に形成されているといえる。この特異な構造形成のメカニズムを明らかにすることが本章の目的の一つである。また、実際の製品においてしばしば用いられる熱アニールによる結晶化プロセスをブレンドに施し、この結晶化挙動を理解する目的で、種々の解析と考察を加えた。

本研究においてはこの「離散的ランダムコイル構造」の形成要因を PVDF の結晶構造に求めた。その理由は、第 3 章において使用した PVDF は β 晶比率が高く、これが PMMA との相互作用性、即ち相溶性を低下させる原因になっていると考えたからである。図 4.1 には PVDF と PMMA の相互作用の模式図を、PVDF の主の結晶構造である α 晶、 β 晶に分けて示した。TGTG' のコンフォメーションをもつ α 晶では PMMA との相互作用部位が分子鎖に対し均等に配置しているのに対し、TTTT の β 晶ではそれが片側に偏在していることがわかる。この偏在を起因に、例えるならば親水基と疎水基からなる分子の集合体が球状のミセル構造を形成するかのように、PMMA/PVDF ブレンドにおける「離散的ランダムコイル構造」が発現している可能性を考えた。そのため、本実験においてはこれまで用いてきた β 晶を多く含む PVDF に加え、 β 晶比率の低い、ほぼ α 晶からなる PVDF を用い、これを比較することで構造形成要因の特定を試みた。

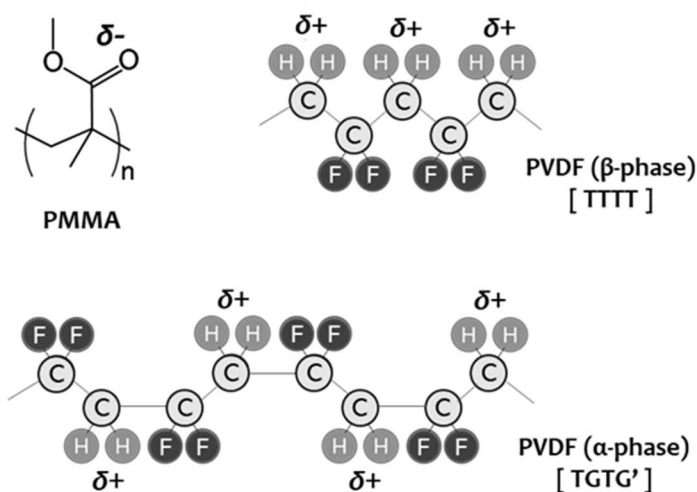


図 4.1 PMMA と α 晶 PVDF 及び β 晶 PVDF の相互作用の模式図

4.1.2 本章の構成

本章の構成を図 4.2 に概要として示した。4.2 項及び 4.3 項は灰色の背景色に該当し、異なる 2 種の PVDF を用いたブレンドの作成方法や実験方法について述べた。4.4 項以降が結果及び考察であり、まず、赤色の背景色で示した溶融混練後の初期状態のブレンドに対する各種の解析結果を示し、その由来やメカニズムについて考察を加えた。次に青色の背景色で示した 4.5.1 及び 4.5.2 項では熱アニールにより生成する特徴的な PVDF 結晶の結晶系の帰属や形成メカニズムについて考察した。一部のブレンドにおいて混練後の初期状態から生成した結晶の帰属についてもここで併せて行った。緑色の背景色で示した 4.5.3 項では初期の離散的ランダムコイル構造がその後の結晶化に及ぼす影響について、主に結晶化速度の観点から考察した。最後に黄色の背景色で示した 4.5.4 項においてより低温でのアニール実験の結果を示し、離散的ランダムコイル構造からの PVDF の結晶化メカニズムに対し考察を行い、4.6 項において結びとした。

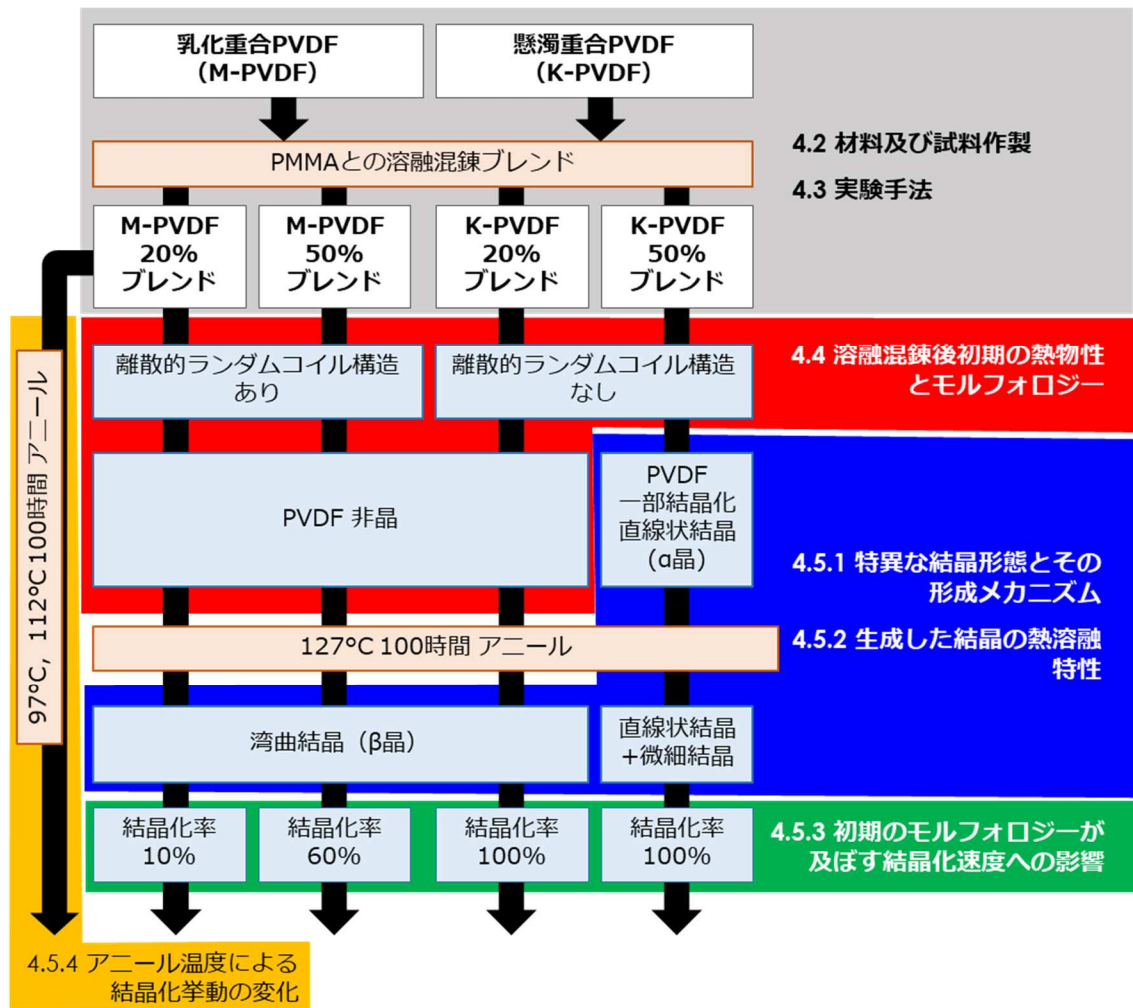


図 4.2 第 4 章の構成の概要

4.2 材料及び試料作成

実験には2種のPVDFを使用した。一つはMerck KGaA社（独）から購入した材料であり、第3章において使用されたものと同一である。以降はこれをM-PVDFと記述する。もう一つはクレハ社より提供されたものであり、以降はK-PVDFと記述する。これらの物性値を表4.1に一覧した。

表 4.1 実験に用いた PVDF の各種物性値

Material	M_w	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	β -phase ratio (%)
M-PVDF	534,000	175	40.9	45
K-PVDF	450,000	183	60.1	5

重量平均分子量 M_w はメーカーより提供されたものであり、融点 T_m 、融解エンタルピー ΔH_m 、 β 晶比率は実測されたものである。PVDF の β 晶比率は FT-IR 測定により、以下の(4.1)式を用いて算出することが可能である^{76,77}。

$$F(\beta) = \frac{A(\beta)}{1.26A(\alpha) + A(\beta)} \quad (4.1)$$

ここで、 $A(\alpha)$ 及び $A(\beta)$ はそれぞれ、FT-IR 測定において α 晶に由来する 765 cm^{-1} 及び β 晶に由来する 840 cm^{-1} の吸光度である。FT-IR 測定により得た各サンプルの赤外吸収スペクトルを図 4.2 に示した。M-PVDF の相対的に高い β 晶比率と低い融点は、第3章で述べた通り分子欠陥の量に起因しており、これも前述の通り乳化重合法という製法に起因している。一方、懸濁重合法で得られた K-PVDF はやはり β 晶比率が低く、融点も高い。 β 晶比率と分子欠陥、つまり Head to Head や Tail to Tail 結合は過去の研究によりその量の関係性が明らかになっており、本実験における β 晶比率 5%、45%における分子欠陥の量はそれぞれ 10%、12%である⁴⁸。

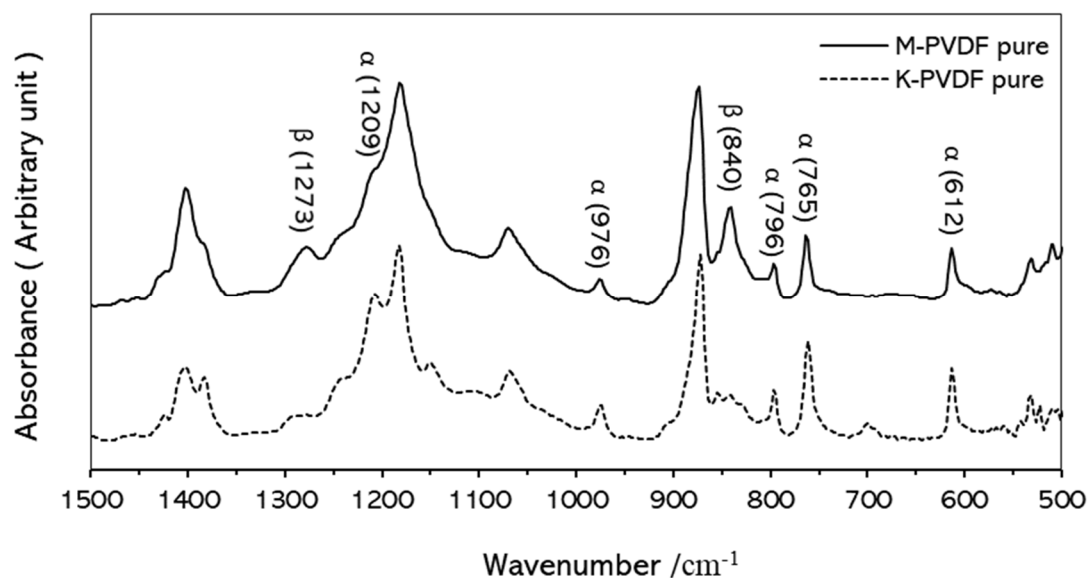


図 4.3 各 PVDF の赤外吸収スペクトル
結晶構造の帰属に用いた波数を図中に示す

溶融混合ブレンドは、DSM Xplore, Netherlands Model MC 5 (蘭) 型二軸混練機を用い、200°Cで作成した。溶融混練後のストランドは室温で冷却した。熱アニールは常圧下において、PMMA の T_g 97°Cよりも 30°C高い 127°Cで行った。また、離散的ランダムコイル構造形成のメカニズム特定を目的に、アニール温度を変化させた実験も行った。

ここで、第 3 章において M-PVDF に対して行った溶液キャストブレンドの作成及び各種評価を、同様の手法を用い K-PVDF に対しても行った結果について述べる。図 4.4 は混合比率の異なるブレンドの内部構造を可視化した LV-STEM 像であり、図 4.5 はそれぞれの DSC 曲線である。M-PVDF と類似した内部構造が観測されると共に、M-PVDF と同じ融点降下現象が確認された。また、図 4.6 及び図 4.7 に示した、融点及び吸熱ピーク面積の PVDF 重量分率への依存性も M-PVDF と同じ挙動を示すことが確認された。このことから、K-PVDF も M-PVDF と同じく PMMA と相溶性をもつことと、そしてやはり内部にはごく微細な PVDF 結晶が存在することが明らかとなった。また、M-PVDF、K-PVDF 共に 1 分子スケールとも言えるごく微細な PVDF 結晶であっても、その融解エンタルピーを示す吸熱ピークの面積が重量分率に対して線形に変化することもここでは特筆される。

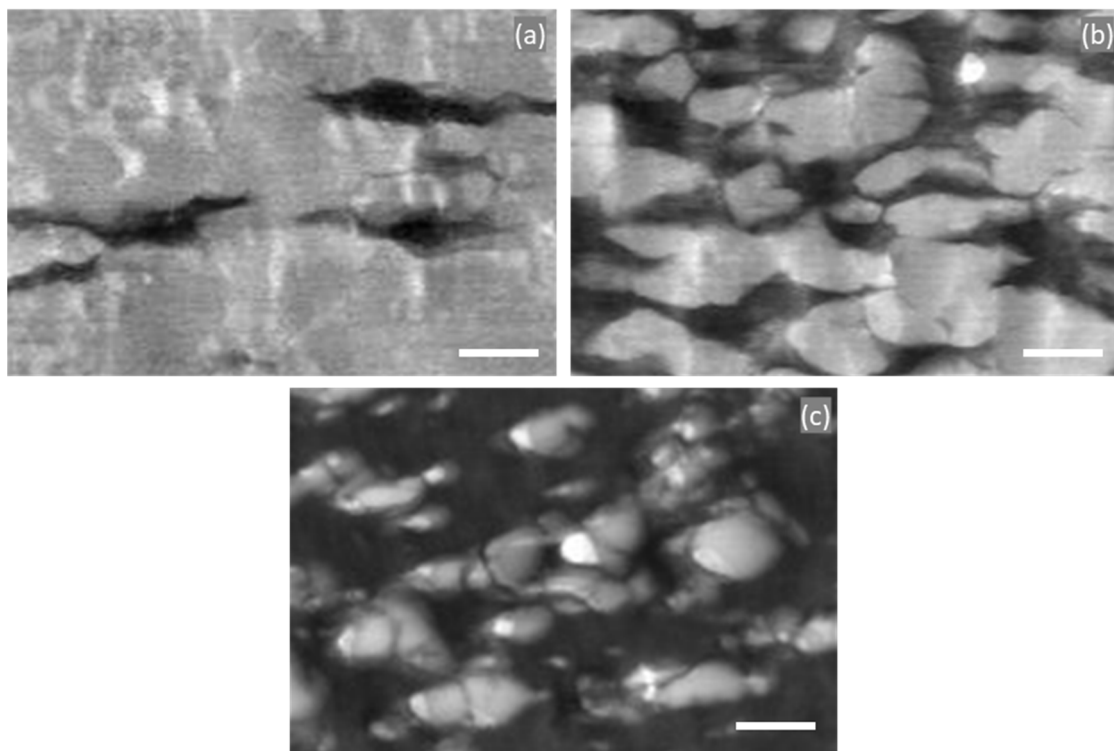


図 4.4 K-PVDF 溶液キャストブレンド内部の LV-STEM 像
(a) PMMA/PVDF = 20/80、(b) 50/50、(c)、80/20
スケールバー：0.5 μm .

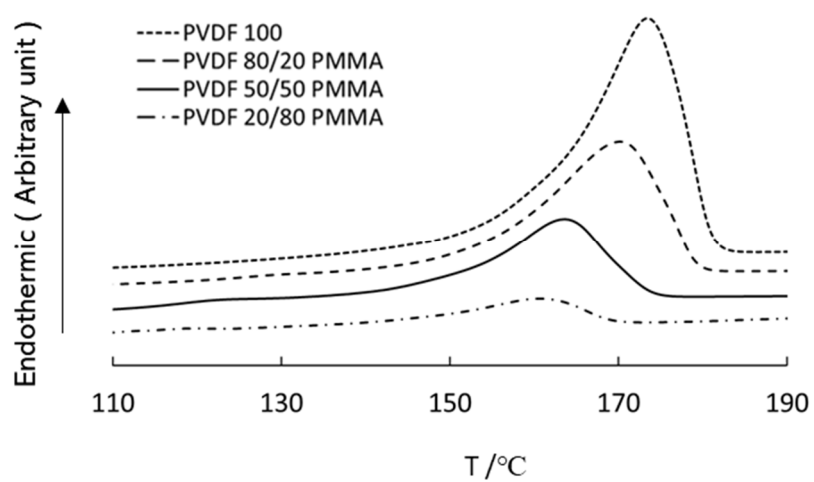


図 4.5 混合比率の異なる PMMA / K-PVDF 溶液キャストブレンドの DSC 曲線

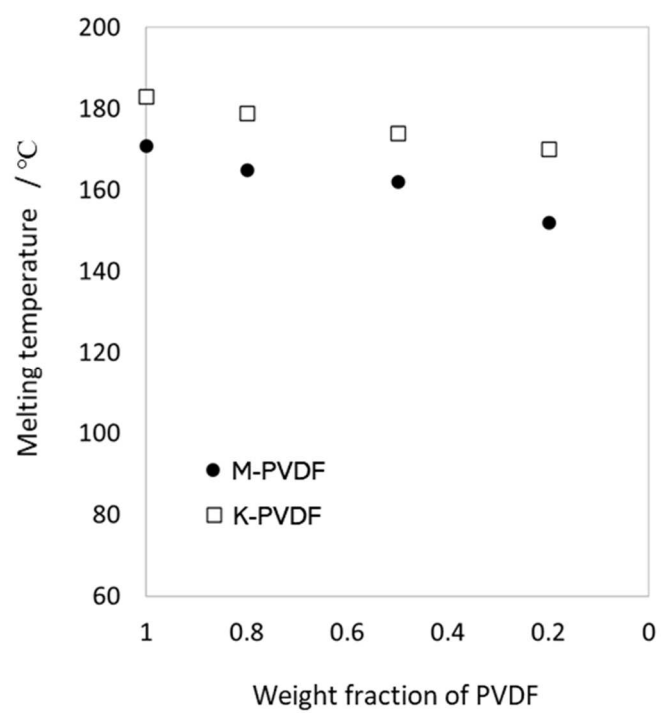


図 4.6 溶液キャストブレンドの PVDF 結晶融点の PVDF 重量分率への依存性

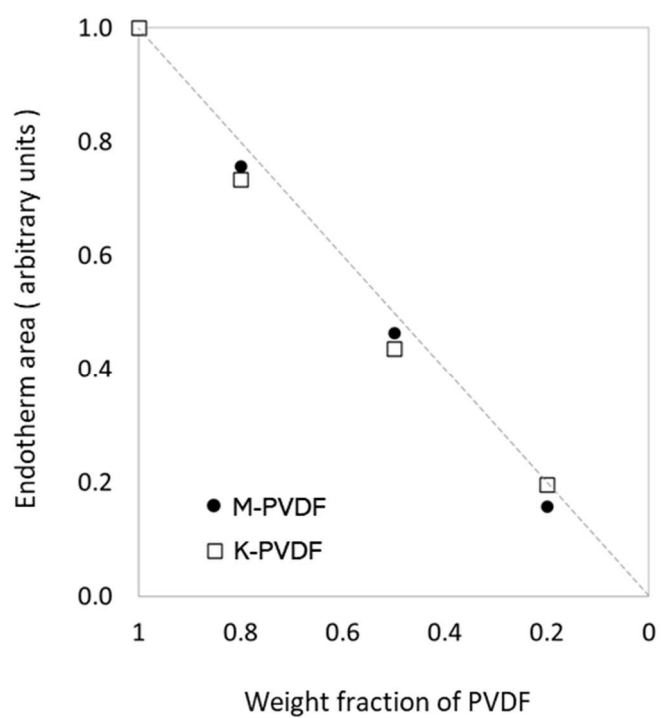


図 4.7 溶液キャストブレンドの吸熱ピーク面積の PVDF 重量分率への依存性

4.3 実験手法

LV-STEM による内部構造観察は、日立ハイテク社 S-4800 型走査透過電子顕微鏡を用いた。観察試料はライカマイクロシステム社 UC-6 型ウルトラミクロトームを用い 100 nm 厚の超薄切片を作成し得た。DSC 測定による熱物性測定は日立ハイテクサイエンス社 EXTAR 6000 型 DSC を用い、10°C/min の昇温条件にて行った。PVDF の結晶構造判定は全反射測定法 (ATR 法) による FT-IR 測定にて行い、測定はサーモフィッシャーサイエンティフィック社 AVATAR 370 型 FT-IR を用いた。ATR プリズムには Ge 結晶を用い、結晶構造の判定については過去の研究例^{76,78}を基に行った。

4.4 溶融混練後初期の熱物性とモルフォロジー

溶融混練後の初期状態のブレンドの内部構造を図 4.8 に示す。まず、PVDF 20%のサンプルでは、図中(a)の M-PVDF ブレンドで観測されるランダムコイル構造が図中(c)の K-PVDF ブレンドでは観測されていない。また、PVDF 50%のサンプルでも、図中(d)の K-PVDF ブレンドにランダムコイル構造は観測されない。この K-PVDF 50%ブレンドは矢印で示す特徴的な直線状の結晶が観測され、これ以外の部位 (点鎖線で囲った部位) においても、微細な濃淡が多数観測される。これは、図中(c)に示す K-PVDF 20%ブレンドの同じ点鎖線で囲った部位でこの濃淡が観測されないのに対比的である。この点鎖線内はどちらもコントラストを強調する処理を施している。この直線状結晶については、アニール後のサンプルの実験結果と併せて後ほど考察する。

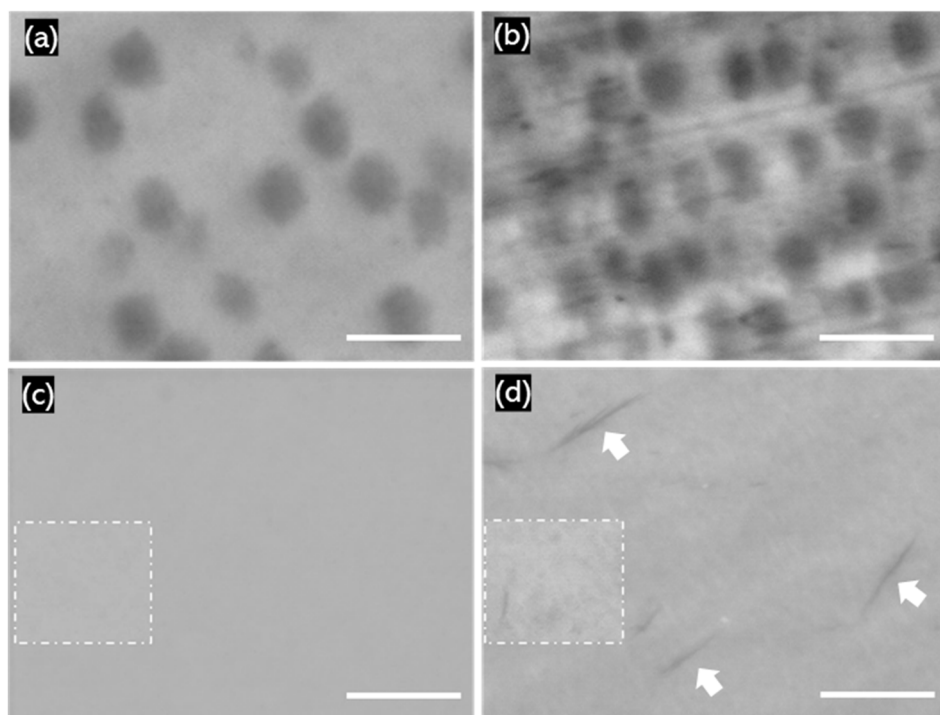


図 4.8 各ブレンド内部の LV-STEM 像

(a)は PMMA/M-PVDF = 80/20、(b)は 50/50 比率のブレンド

(c)は PMMA/K-PVDF = 80/20、(d)は 50/50 比率のブレンド

スケールバー：0.5 μm

このことから、PMMA/PVDF ブレンド内部の離散的ランダムコイル構造の形成に対し、PVDF 原料の種類が要因の一つとなることがわかった。これについて考察するにあたり、まず触れておくべきは次の点である。一般的な溶媒中分子のランダムコイルのサイズは、溶媒の分子に対する溶解性に関係しており、このサイズは、貧溶媒であれば小さくなり、良溶媒であれば大きくなる⁷⁹。これを PMMA/PVDF ブレンドに当てはめると、PMMA と PVDF の相溶性が低ければサイズの小さいランダムコイルが形成され、相溶性が高くなるとランダムコイルは大きくなる。さらに相溶性が高ければ、ランダムコイルを形成せずブレンド中に PVDF 分子が均一に分散する。即ち本実験の結果は、M-PVDF と PMMA の相溶性が K-PVDF と PMMA の相溶性よりも低いことを示している。この原因が、先に述べた分子欠陥、即ち異種結合の量や分岐の量、即ちコンフィギュレーションの差異にあると考えられる。ただ、異種結合の量は先ほど述べた通り、M-PVDF が 12%、K-PVDF が 10%であり、内部構造の差異を説明するには不足する印象である。この異種結合量はそれぞれの原料の β 晶比率を実測し、そこから過去の研究例を基に換算したものであることから、ここで少し別の観点からの補足を行う。異種結合量そのものの実測は、NMR を用い行われた過去の研究例が多く存

在する。異なる重合法により得られた PVDF 樹脂を比較した例も幾つか存在し⁸⁰⁻⁸²、何れの結果においても異種結合量は懸濁重合に対して乳化重合の方が多く、かつその差は 2-3% である。このことが、本研究において β 晶比率から算出した二つの PVDF の異種結合量の差を支持している。分岐の量については、懸濁重合法に対して乳化重合法の方が多いことが知られている⁵¹が、明確なデータはない。しかし、長鎖分岐の多い分子は長鎖分岐の少ない分子と比較して溶融時の粘度が低くなるという研究例があり⁸³、相溶性に対し負の因子になる印象はもちづらい。しかし、両者の相溶性が分子間の特異な相互作用に基づくことから、分岐の存在が相互作用に対する立体的な障害となる可能性も十分に考えられる。さらに別の観点から、PVDF 原料中にわずかに存在する PVDF 以外の成分さえもこの構造の形成要因として考えられるかもしれない。例えば重合に用いられる反応開始剤や乳化剤などが可能性として挙げられ、特に今回、乳化重合により得られた M-PVDF に特有に構造が観測されたことから、原料中に残存する乳化剤の存在が構造形成因子となった可能性も否定できない。ただ、何れにしてもこの形成メカニズムについてここで結論付けることは困難である。

しかし最後にもう一つ、PVDF 分子のコンフォメーションの観点からの可能性を挙げる。表 4.1 において両者の最も顕著な違いとして現れているのは、その β 晶比率である。固体状態のコンフォメーションではあるが、先に図 4.1 と共に記述した β 晶 PVDF の PMMA との相互作用点の偏在は、やはり両者の相溶性に対して負の因子となると考えられる。問題は溶融時にこのコンフォメーションがどの程度影響するかという点である。溶融状態においては分子がランダムに運動しており、この状態において分子の運動性や他者との相互作用性に寄与するのは、そのコンフィギュレーションと考えるのが自然である。しかしこのことについて、次の幾つかの例が、固体のコンフォメーションが溶融の状態に影響を及ぼすことを示している。一つは、PVDF と同じ直鎖状高分子である PE の例であり、溶融状態の PE をそのまま FT-IR 測定することで、そのコンフォメーションの存在を示した⁸⁴。もう一つは、結晶性ポリマーが再溶融後に結晶化する際に起こすメルトメモリーと呼ばれる、再溶融前の結晶状態を記憶し、その後の結晶化挙動を変化させる現象である^{85,86}。最後に、溶融状態においても分子は絡み合いをもった状態で存在していることである^{87,88}。これらのことと、何よりも、本実験の結果「固体状態のコンフォメーションが異なる 2 種の PVDF 原料を用いたブレンドにおいて、そのモルフォロジーが異なる」ことが、溶融状態に対して固体のコンフォメーションが影響する可能性を示していると考えられる。この仮説の検証方法について補記すると、 β 晶は α 晶からなる PVDF を低温延伸することで得られる⁵²ことから、これによりコンフィギュレーションを変化させることなくコンフォメーションを変化させた材料を得ることが可能である。即ち、同一のコンフィギュレーションをもった二つのコンフォメーションの PVDF を得ることができ、これらを用い同様の溶融混練ブレンドを行うことが、本仮説の検証方法の一つである。

4.5 熱アニールによる PVDF の結晶化挙動

4.5.1 特異な結晶形態とその形成メカニズム

ブレンド中の PVDF の結晶化を目的に行った 127°C、100 時間アニール後のブレンドの各種解析データを示す。LV-STEM 観察により可視化した内部構造を図 4.9 に、DSC 曲線を図 4.10 に、FT-IR 測定により得た赤外吸収スペクトルを図 4.11 にそれぞれ示した。FT-IR 測定による結晶構造の判定は、点線で示した α 晶、 β 晶に由来するそれぞれのピークを用い行った。また、図 4.12 には DSC 曲線から算出したそれぞれブレンドの融解エンタルピーを PVDF 重量比率に対してプロットした。

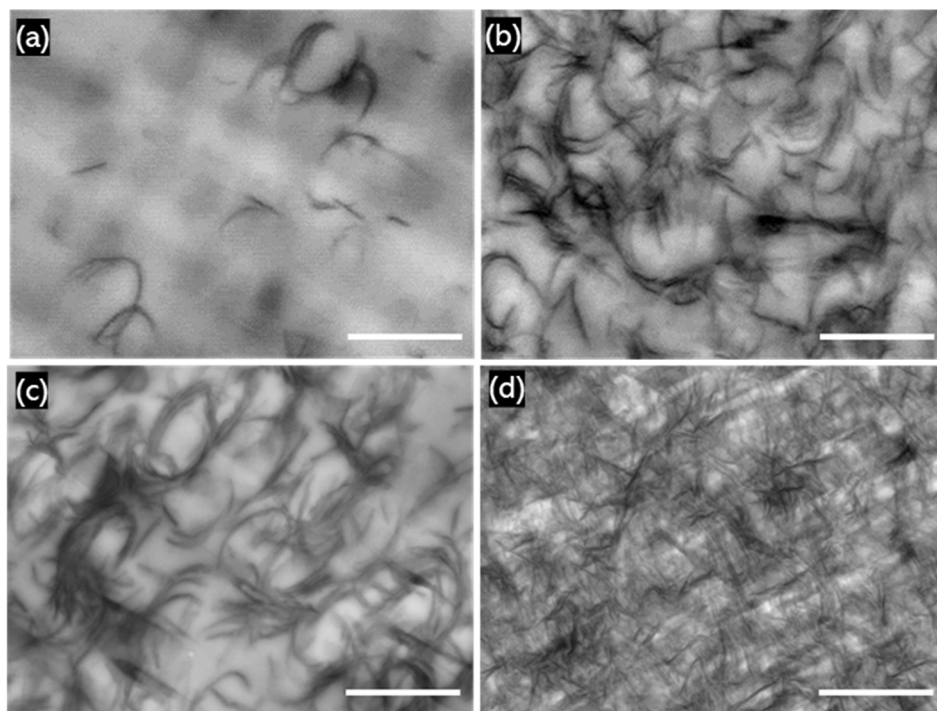


図 4.9 127°C 100 時間アニール後の各ブレンド内部の LV-STEM 像

(a)は PMMA/M-PVDF = 80/20、(b)は 50/50 比率のブレンド

(c)は PMMA/K-PVDF = 80/20、(d)は 50/50 比率のブレンド

スケールバー : 0.5 μm

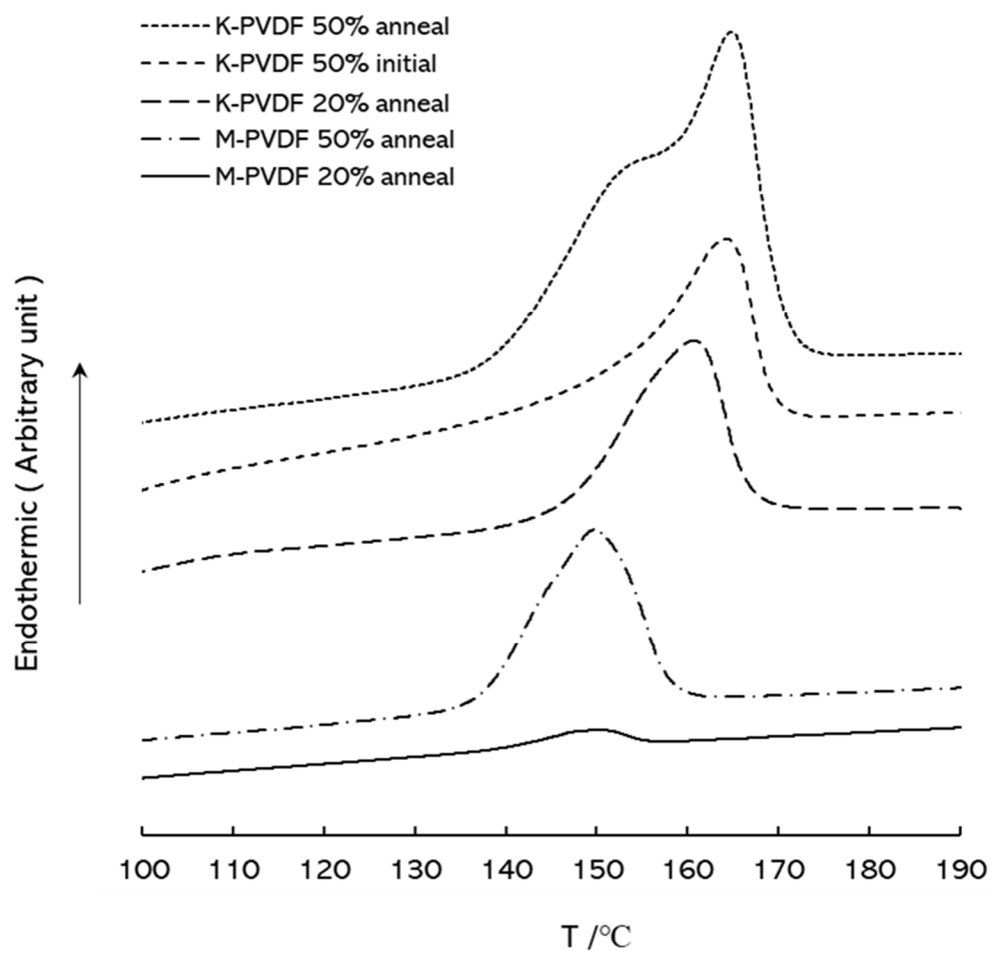


図 4.10 各種ブレンドの DSC 曲線

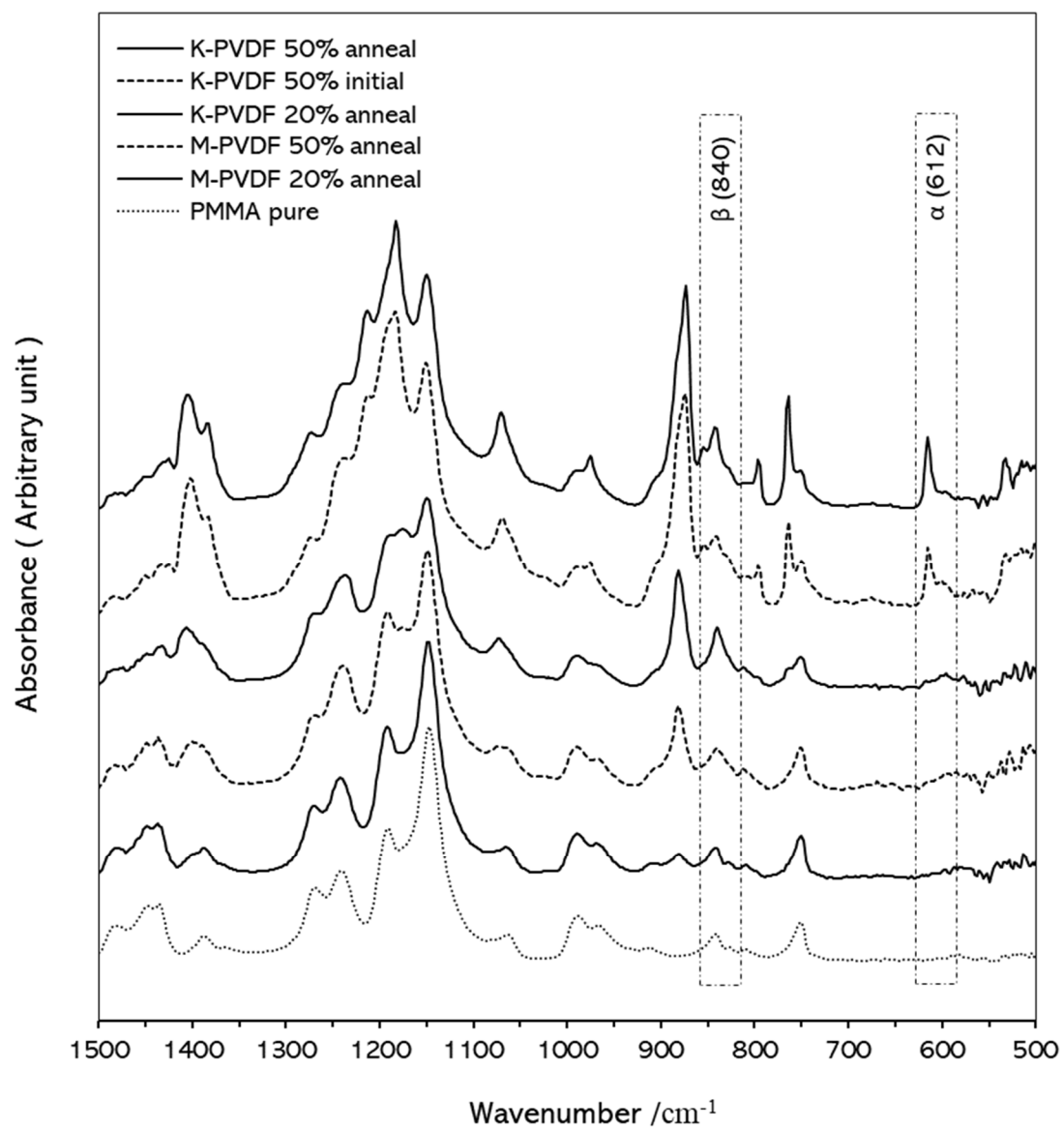


図 4.11 各種ブレンド及び PMMA 単体の赤外吸収スペクトル

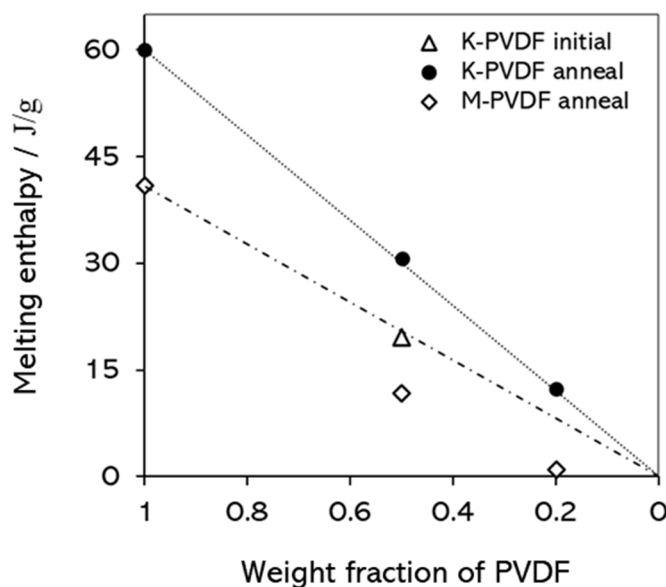


図 4.12 各種ブレンドの融解エンタルピーと PVDF 重量比率の関係

まず、図 4.9 の(a)、(b)、(c)には特徴的な湾曲した細い暗色コントラストが観測される。これは図 4.10 の DSC 曲線に示される吸熱ピークの存在と併せ、PVDF 結晶と判断される。異なる原料を用い、かつ初期の内部構造が異なるにも関わらずアニール後には同じ形態の結晶が生成する点が興味深い。湾曲結晶が確認される 3 つのブレンドのうち、M-PVDF 50%ブレンドと K-PVDF 20%ブレンドの主な結晶構造は β 晶と判定された。図 4.11 において、 α 晶に由来する 612 cm^{-1} のピークが観測されないのに対し、 β 晶に由来する 840 cm^{-1} のピークがはっきりと観測される。もう一つ、同じく湾曲結晶が確認される M-PVDF 20%ブレンドは、 α 晶、 β 晶何れのピークもはっきりと観測されていない。これは、図 4.12 に示したその結晶化度の低さが原因であり、そのため FT-IR での結晶構造の判定は困難であった。しかし、アニール後に生成するという点と、何よりもこの湾曲した形態の類似性から、 β 晶と判断するのが自然と考えられる。ここで、先の項で考察を先送りにした、図 4.9(d)に示す K-PVDF 50%ブレンドの初期状態の内部構造を改めて確認する。明瞭に観察される黒色の結晶は直線状であり、これまでに述べてきた湾曲形状とは異なる。この結晶構造を図 4.11 の赤外吸収スペクトルで確認すると、 α 晶がメインである。わずかに β 晶由来のピークも観測されているが、(4.1)式に従いこの β 晶比率を算出すると、13%になる。即ち、大部分は α 晶であり、この直線状の結晶は α 晶であると判断できる。

ここで、STEM 像はブレンド内部の一断面を切り取った二次元のものであることから、もともとのブレンド内部の構造に対し三次元的な考察を加える必要がある。そしてこのこと

は、結晶の成長メカニズムを特定することにも繋がる。まずは湾曲結晶の3次元形状を考えた際に、切り取った一断面に湾曲した線状の構造が存在することに対する、もともとのブレンドの内部構造の必要条件は何であろうか。まず、ブレンド内部に湾曲した「紐」、が存在している場合、その一断面が湾曲した線状のコントラストとなることは確率的にごく少ない。この「紐」が長さに対して垂直方向に「紙」のように広がり、かつ「紙」の湾曲が三次に形成された場合、そのどこを切り出しても湾曲した断面が得られる。これが本実験で得られた湾曲結晶の3次元的な構造と考えられる。次に、直線状の α 晶である。まず、図 4.12 からこの直線状の結晶が確認された K-PVDF 50%ブレンドは、溶融混練直後に結晶化可能な PVDF のうちの 2/3 が結晶化し、アニールにより残りの 1/3 が結晶化したことがわかる。これを踏まえ初期状態の内部構造を示す図 4.9(d)を見ると、存在比率 50%のうちの 2/3 というには結晶が少ないと感じる。さらにアニール後の図 4.9(d)の結晶の存在頻度からも、初期状態において確認される直線状の結晶が少ない。このことから、初期状態における直線状の α 結晶は、先に述べた湾曲結晶とは異なる、バンドルのきわめて小さい伸びきり鎖であると推定される。STEM 像に直線状として現れていない結晶は、「線」の断面をこちらに向け、「点」として存在していると考えられ、先に述べた、この K-PVDF 50%ブレンド特有に観測される点鎖線内の細かい濃淡がこれを示すと考えられる。そして、アニール後の断面 STEM 像では、結晶が全面を覆いつくしている。これは、初期状態における直線状、3次元的にも直線状の結晶が、アニールにより分子鎖に対して垂直方向にも成長していくことを示唆している。つまり、湾曲結晶と同じように、「線」が「面」になることで断面観察像の結晶の存在頻度を上げているのである。

次に、これらの直線状、湾曲形態それぞれの結晶の形成メカニズムについて考察を行う。まず直線状の結晶は、繰り返しとなるが LV-STEM で2次元的に可視化されたその細長い形態と、先の考察から導かれた通り3次元的にも「線」であることから、伸び切り鎖結晶と推定される。伸びきり鎖結晶となるドライビングフォースとしては、本章の冒頭で図 4.1 と共に述べた PMMA との相互作用点が分子鎖に対し均一に配置していることが、可能性として挙げられる。また、直線状の α 晶は混練直後でのみ生成することから、その結晶化速度も起因している可能性が考えられる。一方で湾曲した β 晶であるが、等方的に成長する結晶が湾曲するメカニズムとしては、ラメラの成長様式に起因すると判断される。即ち、板状のラメラが角度を変えながら、板に対して水平方向に成長することでこの湾曲形態が形成されるというメカニズムである。このメカニズムの確からしさを高めることと、本研究で得られた湾曲形態の結晶と PVDF 単体の一般的な結晶形態である球晶との関係性を明らかにするため、過去の幾つかの研究例を挙げながらさらに考察する。

PVDF とこれと相溶性をもつポリマーとのブレンドにおいて、PVDF 比率が高い場合には球晶を形成し、PVDF 比率が減少すると樹枝状結晶を形成することがわかっている⁸⁹⁻⁹¹。具

体的に例を挙げると Braun らの研究⁹¹において、PVDF 重量分率を 0.4~0.6、結晶化温度を 155~160℃とした際に樹状結晶の形成が確認されている。これはラメラの成長方向に非晶成分が存在することでラメラごとの成長速度の差が生まれ、枝分かれするというメカニズムである。また、結晶化温度が低くなることでこの枝分かれがより起こり易くなることも示されている。本研究において PVDF の重量分率は 0.2~0.5 と過去の研究例と同じかそれよりも低く、結晶化温度は 127℃とより低い。これらのことを総じて、本研究で確認された湾曲結晶は、PVDF 単体や高い PVDF 比率のブレンドにおいて形成される球晶と、非晶成分の存在や温度により一部成長が制限されことで形成される樹枝状結晶、これの延長上の構造と表現できるものと考えられる。

4.5.2 生成した結晶の熱溶融特性

次に図 4.10 に示した DSC 曲線について考察する。まず、K-PVDF 50%ブレンドにおいて、溶融混錬後の初期状態では単一であった融解ピークが、アニール後にはダブルピークとなっている。このことについて考察すると、まず、先に述べた通り、K-PVDF 50%ブレンドの初期状態では結晶化可能な PVDF のうちの 2/3 が結晶化している。その後、アニールにより結晶化可能な PVDF のすべてが結晶化している。つまり、これをあわせて次のことがいえる。溶融混錬直後に高温側に融点をもつ結晶が生成する。その量は結晶化可能な PVDF のうちの 2/3 である。そして、アニールにより低温側に融点をもつ結晶が 1/3 の量で生成する。ここで考察すべきは、なぜアニールにより生成する結晶が初期状態と比較して低温に融点をもつかという点であり、これに対して、第 2 章及び第 3 章で述べた融点降下現象の観点からまずアプローチする。

ブレンド中の PVDF 結晶の融点は、PMMA と PVDF が相溶性を示す、即ち負の相互作用パラメーターをもつことに起因し、PVDF 比率の低下と共に降下する⁸。これは、PMMA/PVDF ブレンドにおいて一般的な現象であると共に、さらに図 4.9 に示した通り本実験で用いた材料のキャストブレンドサンプルの DSC 測定においても確認されている。K-PVDF 50%ブレンドは初期状態において結晶化可能な PVDF のうちの約 2/3 が結晶化している。この結晶化した PVDF は PMMA と相互作用しない。そのため、アニールによる PMMA/PVDF ブレンドからの PVDF の結晶化を考えた際に、両者の混合比率はもともとの 50/50 ではなくなる。この点を考慮する、即ち 50%の PVDF のうちの 2/3 を除すると、このブレンドの実際の混合比率は PMMA/PVDF=75/25 となる。このことが、溶融混錬後に存在する結晶の融点よりもアニール後に生成した結晶の融点が低い原因の一つとなる。ただしここで、図 4.10 の K-PVDF 20%ブレンドのアニール後の DSC サーモグラムを併せて見ると、このブレンドの結晶融解は K-PVDF 50%ブレンドの低温側の結晶融解(実質的に PVDF

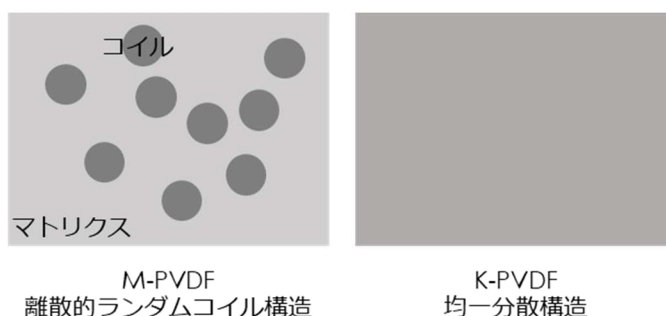
25%ブレンドから生成した結晶と規定した)よりも高い温度で起こっている。具体的にそれぞれの融解ピークトップの値は、K-PVDF 50%の高温側が 165°C、低温側が 154°C、K-PVDF 20%が 161°Cである。K-PVDF 50%の低温側のピークトップ値はダブルピークをピーク分離することで算出した。このことから、ブレンド比率に加え、更に融点を降下させる何らかの要因の存在が予想される。これが二つ目の観点であり、STEM 画像から導かれる。図 4.9(d)に示す K-PVDF 50%ブレンドの初期状態は、先に述べた通り直線状の結晶が三次元的に存在している。そのため、この結晶は単純に体積として除するだけでなく、空間に制限を加える因子として考える必要がある。つまり、アニールによる結晶成長は、この制限された空間の中で起こるのである。結果として、図 4.9(d)に示したアニール後にはその他のブレンドと比較して非常に細かい結晶が存在している。そのため、これらの融点は、初期状態において空間的制限のない状態で生成した結晶と比較し、低くなると考察できる。ナノスケールに閉じ込められた結晶性ポリマーの融点がバルクと比較して大きく低下する現象は種々の研究例で明らかになっている⁹²⁻⁹⁴。このことも、本実験における現象を支持するものと考えられる。

また、M-PVDF のサーモグラムをみると、混合比率 50%と 20%の融解ピークトップの温度は同じである。結晶化度の違いからピーク面積は大きく異なるものの、融解挙動も類似している。これについては、STEM 像の通り、生成されている結晶の形態が同じであるから同じ融点を示すと考えるのが自然である。

4.5.3 初期のモルフォロジーが及ぼす結晶化速度への影響

最後に、図 4.12 に示した両者の結晶化速度の違いについて考察する。K-PVDF では、混合比率に関わらず 100 時間のアニールによりブレンド中の結晶化可能な PVDF が全て結晶化している。一方、M-PVDF は、PVDF 50%ブレンドにおいては結晶化可能な PVDF のうちの約 60%、PVDF 20%ブレンドにおいては約 10%の PVDF しか結晶化していない。ここでは、この M-PVDF ブレンドの結晶化が遅いことについて考察を行う。M-PVDF ブレンドに特徴的なのはこれまでに述べてきた初期の離散的ランダムコイル構造の存在である。これが結晶化速度の低下の原因と考えられ、この原因を二つのアプローチから考える。一つはランダムコイル以外のマトリクス部での分子運動性の観点である。冒頭でも述べたが、このランダムコイル構造は両者の相溶状態であり、ランダムコイルの内部は周囲のマトリクスと比較して PVDF セグメントが多い。しかし、周囲のマトリクスにも PVDF セグメントは存在していることから、まずはこのマトリクス部の PVDF セグメントが結晶化できるかという観点からアプローチする。ブレンドの T_g は、PMMA、PVDF それぞれの T_g 、97°Cと-40°Cの間でその比率に応じて変化する。PMMA の比率が多い場合にはブレンドの T_g も高くなり、

そのためこの領域における分子運動性が低下する。M-PVDF ブレンドのマトリクス部における PMMA の比率は、ランダムコイル内部に PVDF が多い、つまり PMMA が少ないことから、ブレンドの混合比率よりも多くなる。一方で、K-PVDF はその STEM 像から PVDF と PMMA が均一に混じっている。これらのことから、同じ混合比率の M-PVDF ブレンド、K-PVDF ブレンドにおける PMMA の存在比率は図 4.13 に示した通り、次のようになる。M-PVDF ブレンドのマトリクス部が最も多く、次いで K-PVDF ブレンド（これはブレンドの混合比率に従う）、そして M-PVDF ブレンドのランダムコイル内部が最も少ない。これを分子運動性に言い換えると、M-PVDF ブレンドのマトリクス部が最も低く、次いで K-PVDF ブレンド、そして M-PVDF ブレンドのランダムコイル内部が最も高いといえる。127°C というアニール温度において、K-PVDF ブレンドは PVDF セグメントが十分に運動でき、結果として結晶化可能なすべての PVDF が結晶化した。一方、M-PVDF ブレンドのマトリクス部ではその PMMA 比率の高さから結晶化のための十分な運動性が得られず、そのため、この領域に存在する PVDF セグメントは全く結晶化していないものと考えられる。この、全く結晶化していない、という観点は、次の項で更に別のデータと共に考察する。



PMMA比率 : M-PVDF マトリクス > K-PVDF ブレンド > M-PVDF コイル
(=混合比率)

PVDF分子運動性 : M-PVDF マトリクス < K-PVDF ブレンド < M-PVDF コイル

図 4.13 各ブレンドの部位における PMMA 比率と PVDF 分子運動性の序列

もう一つのアプローチはランダムコイル内部の運動性の観点から行う。図 4.5(a)の M-PVDF 20%ブレンドのアニール後の内部構造を見ると、アニール後にもランダムコイルが残存している。つまりランダムコイル内部においても PVDF の結晶化が完了していないのである。たった今述べた通り、ランダムコイル内部はその PMMA 比率の少なさから運動性は高くなる。それなのにこの領域においても結晶化が遅いことは一見すると奇異に感じる。し

かしこれは、ランダムコイル内部で起こる強い分子の絡み合いに起因すると考察される。周囲のマトリクス部よりも高い PVDF 比率と、周囲のマトリクス部の低い運動性を原因として、この領域の PVDF は強く絡み合っていることが予想できる。結晶化以前の分子鎖の絡み合いが強い場合、その後の結晶化は遅くなることが過去の研究においても示されており⁹⁵、このことが、初期のランダムコイル構造がその後の結晶化を顕著に遅くするもう一つの原因と考えられる。

4.5.4 アニール温度による結晶化挙動の変化

先の項で、M-PVDF 20%ブレンドのマトリクスの PVDF は全く結晶化していない可能性を述べた。繰り返しとなるが、図 4.9(a)の STEM 像を見ると、湾曲結晶とランダムコイル構造の両方が観測される。そのため、湾曲結晶の PVDF セグメントがどこから来たのかは判然としない。このことを確認するため、このブレンドについてこれまでとは異なる温度でアニールを行い、その内部構造を観察した。アニール温度は 127°C よりも低温、即ち分子がより束縛される 112°C 及び 97°C に設定した。仮に、127°C のアニールで生成した湾曲結晶の由来がマトリクス部の PVDF にあるとすると、127°C よりも低温でアニールしたブレンドでは、マトリクス部において湾曲結晶に対しては不完全な結晶を生成することが予想される。逆に、ランダムコイル内部の PVDF セグメントを由来とするのであれば、ランダムコイル内部において不完全な結晶を生成することが予想される。この観察結果を図 4.14 に示したが、その前にまず、何れのブレンドにおいても、内部には初期状態のままのランダムコイルと内部に特異な結晶を含んだランダムコイルの両方が存在していた。そのため、後者を選択的に拡大して観察した画像を縦に 2 枚連結して示した。各画像の特徴を述べると、アニール温度が最も低い図中(a)の 97°C アニールサンプルにおいて、黒色の結晶はランダムコイル内部のみ、かつコイルの中心付近に存在している。これに対し、図中(b)の 112°C アニールサンプルでは結晶がランダムコイルの外周付近にまで到達しており、そのため結晶の長さも長くなっている。図中(c)はこれまでも示してきた 127°C アニールサンプルであるが、前述の通り長い湾曲結晶が確認される。また、全ての画像に共通していることはランダムコイル内部にのみ結晶が存在していることである。これらの結果から、まず、127°C における湾曲結晶の由来はランダムコイル内部の PVDF セグメントであると判断できる。即ち、127°C という温度においては、一部のランダムコイル内部の PVDF セグメントがその強い絡み合いを克服し結晶化したものと判断できる。

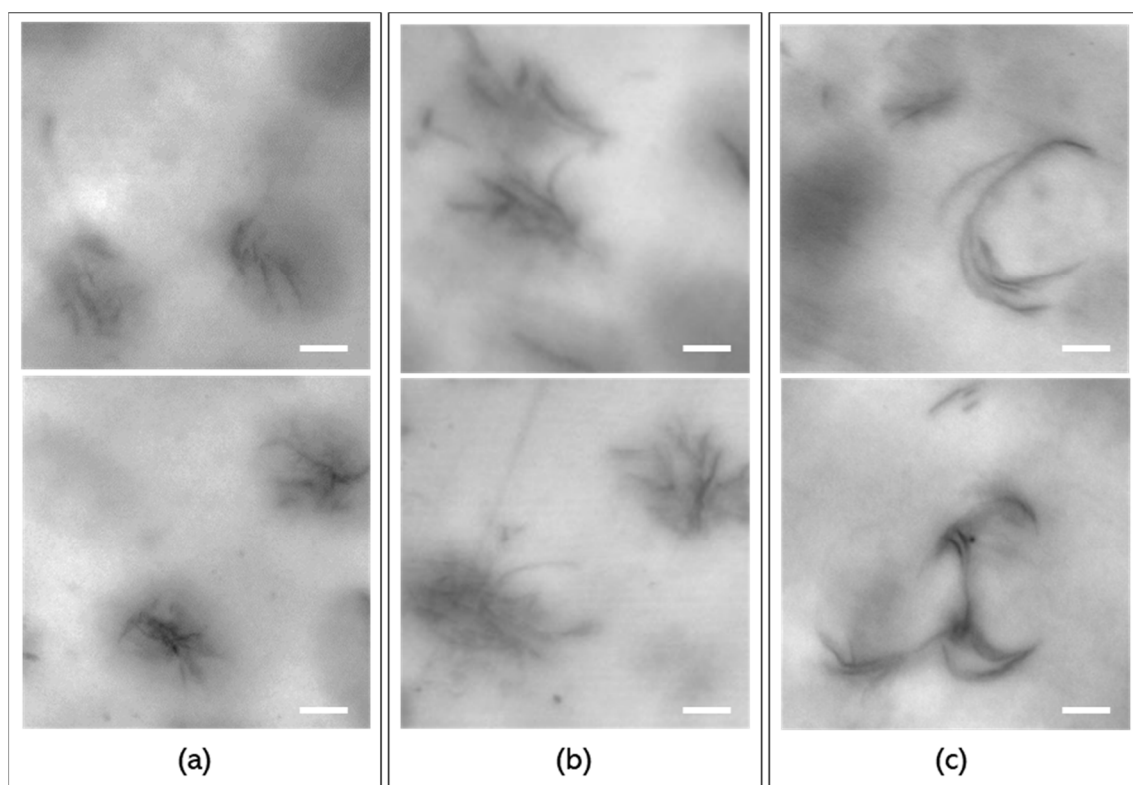


図 4.14 アニール温度を変化させた M-PVDF 20% ブレンド内部の LV-STEM 像
 (a)は 97°C、(b)は 112°C、(c)は 127°Cで何れも 100 時間アニールしたブレンド
 スケールバー：0.5 μm

4.6 結論

結晶構造の異なる 2 種の PVDF を用いた実験により、離散的ランダムコイル構造の形成因子が原料となる PVDF の結晶構造に起因することが明らかとなった。具体的には、 β 晶比率の高い PVDF 原料でのみこの構造が確認され、その原因は固体のコンフォメーションに起因していることが示唆された。また、溶融混練後の離散的ランダムコイル構造はその後の熱アニールによる PVDF の結晶化に対し顕著な結晶化阻害要因として作用することも明らかとなった。

熱アニールによる結晶化後、PVDF 比率の少ないブレンドにおいては β 晶の PVDF が生成し、これは特徴的に湾曲した形態の結晶形態をとることが明らかとなった。このことは、出発原料の違い、即ち初期構造の有無には依存しなかった。また、 α 晶が直線的な結晶形態をとることも明らかとなり、PVDF の PMMA に対する相互作用部位の偏在がこの原因となっていることが示唆された。

また、第3章及び本章において、M-PVDF、K-PVDFにおけるキャストブレンドと溶融混練ブレンドの構造や結晶状態の差異について述べた。ポリマーブレンドを用いた各種の製品において、その製法の主流は溶融混練及び射出成型であるが、相溶性の判定を始めとするブレンドのキャラクタリゼーションについてはキャストブレンドで行うケースが多い。この対比について明確にした研究例は少なく、この点においても有意な結果と捉えることができる。具体的に本研究で得られたキャストブレンドと溶融混練ブレンドの差異は、結晶化度が明確にキャストブレンドの方が高いこと、そしてモルフォロジーの観点では結晶の形態、溶融混練ブレンドにおいてはアニールにより生成した結晶形態であるが、これが大きく異なることである。

第 5 章

In-situ AFM 測定による溶融／結晶化挙動の可視化

5.1 目的

PMMA/PVDF ブレンドに対して、第 3 章では溶液キャストブレンドの微細な相分離構造及び溶融混練ブレンドの離散的ランダムコイル構造を、第 4 章においては離散的ランダム構造から生成した結晶を、それぞれ LV-STEM により可視化してきた。これらの構造は、冒頭に述べた通り高分子材料の機能の根幹ともいえる熱溶融特性に関わる構造である。この構造に対して動的な観察及び物性評価手法を適用し、更なる知見を得ることが本章の目的である。ここでは、ナノスケール構造を可視化しながらもその熱的、力学的性質を評価することができる、ヒートステージを用いた In-situ AFM 測定を手法として選択した。

まず事前の検証として、溶液キャストブレンドの相分離構造及び、溶融混練ブレンドの離散的ランダムコイル構造を室温にて AFM を用い弾性率マッピングした画像を図 5.1 に示す。測定はウルトラミクロトームを用い作製したブレンド断面に対し、ブルカー社 Dimension Icon 型原子間力顕微鏡（米）を用いた。詳細な条件については以降の実験項に準ずるためここでは省略する。その結果、溶液キャストブレンドにおける相分離構造が確認される一方で、溶融混練ブレンドの離散的ランダムコイル構造は確認されなかった。これは、これまでも述べてきた通り、離散的ランダムコイル構造はコイル、マトリクスともに両者の混合物であり、室温の力学物性としては区別ができないほどに良く混じっていることを示している。この溶融混練ブレンドに対し、加熱することで起こる構造変化や融解挙動、更には結晶化挙動を明らかにする目的で実験を行った。

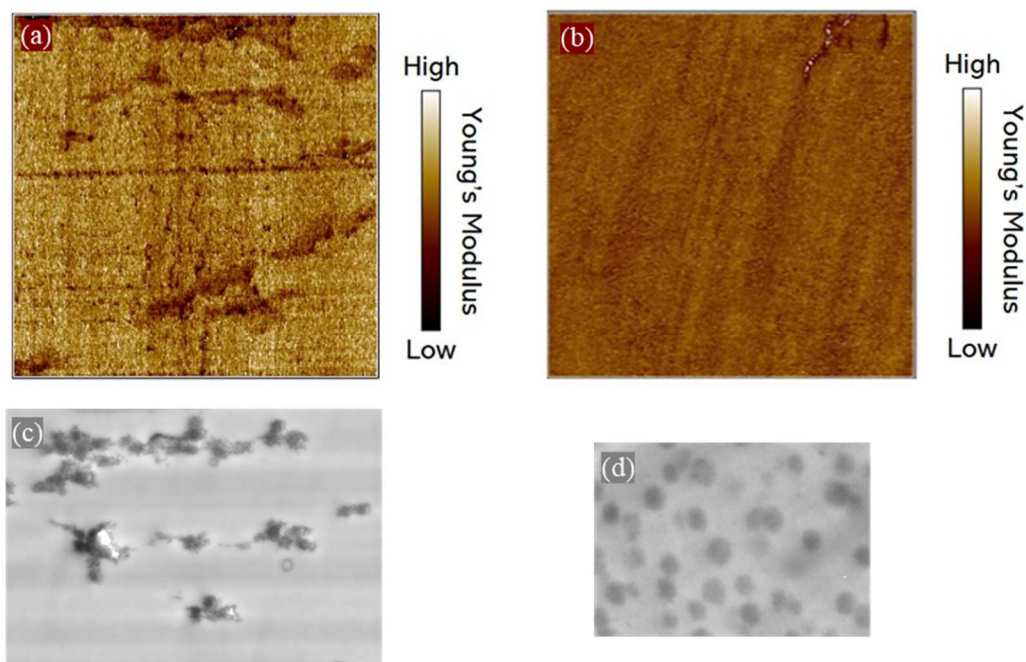


図 5.1 PMMA/M-PVDF = 80/20 ブレンドの AFM 測定及び STEM 観察結果
 溶液キャストブレンドの (a)ヤング率マッピング像及び (c)STEM 像
 溶融混錬ブレンドの (b)ヤング率マッピング像及び (d)STEM 像
 AFM 画像は 3×3μm であり STEM 画像のスケールは AFM 画像と統一した

5.2 材料及び実験手法

5.2.1 材料及び試料調整

第 3 章及び第 4 章の実験に用いたのと同じ PMMA/M-PVDF 溶融混錬ブレンド及び単体の PMMA を試料として用いた。加熱測定による試料の熱ドリフト及び熱膨張を低減するため、STEM 観察用薄片サンプルをそのまま In-situ AFM 測定試料として用いた。約 100nm 厚の薄片サンプルはこれらを低減するのみならず、熱伝導率の低い樹脂に対して短時間での均一な熱の入力を可能とする。薄片サンプルは一般的な透過電子顕微鏡観察用の銅メッシュ上に配置されており、STEM 観察時にはメッシュの空孔を観察することとなるが、AFM 測定はメッシュの上の薄片に対して行った。

5.2.2 In-situ AFM 測定

まず、薄片サンプルがのった銅メッシュをシリコンウエハを介しヒーター上に配置した。AFM 装置はブルカー社 Dimension Icon 型 AFM (米) であり、ヒーターはこれに既設される Lake Shore である。銅メッシュとシリコンウエハは熱伝導性担保のためカーボンテープを用い密着させ、事前に熱電対温度センサーを用い、ヒーター温度に対するメッシュ上のサンプル温度を計測した。図 7.2 に示した通り両者は良好に線形近似され、以降に記載する測定温度は全てメッシュ上のサンプル温度である。行った実験は大きく 2 つに分けられ、一つは昇温測定、もう一つは等温測定である。昇温測定は 50°C 近傍から 150°C 近傍までおおむね 15°C 間隔で昇温し、各温度での AFM 測定を行った。AFM 測定中は試料温度を一定に保持し、これを測定温度とした。ヒーターの昇温レートは制御されていないが、約 15°C の昇温は少なくとも 1 分以内には完了する。昇温中は探針をサンプルから十分離れた位置に退避させ、測定の熱安定性を確保するため昇温開始から 10 分程度経過した後にサンプル表面に探針をコンタクトさせた。溶融混練後初期状態からの融解及び結晶化挙動の確認を目的に、PVDF 20% 及び 50% のブレンドを測定すると共に、ブレンド樹脂を 127°C 100 時間アニールしその後 STEM 用切片を作成した試料についても測定を行った。また、比較として単体の PMMA についても測定を行った。

次に等温測定とは、試料を 129°C に保持した状態での連続的な AFM 測定であり、具体的には、ブルカー社製 NanoScope V 型 AFM コントローラーに付属する Scan Continuous の機能を用い連続的に画像を取得した。この 129°C という温度は、第 4 章において PVDF の結晶化を目的にブレンド樹脂に対して行った熱アニールの温度とほぼ等しい。等温測定は PVDF 50% ブレンドについて行い、129°C 等温状態へは次に示す二つの別のプロセスで導いた。一つは室温からの昇温プロセスであり、室温において 129°C の試料温度に相当するヒーター設定温度を入力し一気に 129°C まで昇温させた。昇温開始から 10 分経過後に探針を試料表面にコンタクトさせ連続測定を開始した。もう一つは 185°C からの降温プロセスであり、この 185°C は先の章で示した DSC 測定結果の通り、PVDF 結晶が完全に融解する温度である。試料を 185°C に 10 分間保持した後、やはり 129°C の試料温度に相当するヒーター温度に設定し一気に降温させた。こちらも降温開始から 10 分経過後に AFM 測定を開始した。

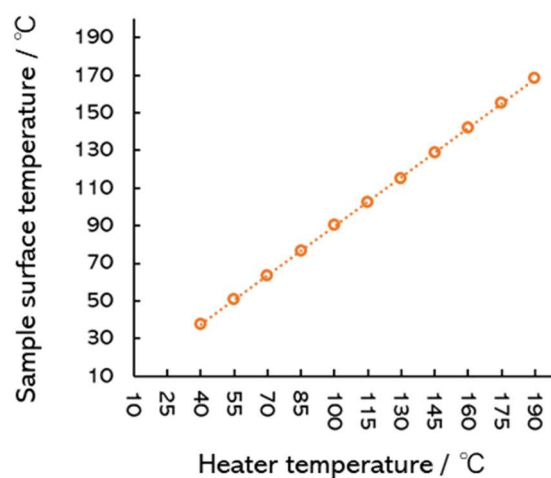


図 5.2 試料表面温度とヒーター温度の関係性

AFM 測定条件を表 5.1 に示す。第 2 章において述べた定量的な弾性率評価のための要件について順に記述すると、まず、ヤング率算出のためのフィッティングモデルは、大きな凝着力が観測された 115°C よりも高温の領域においては JKR モデルを用い、凝着力の小さかった 90°C より低温の領域では DMT モデルを用いた。それぞれのカンチレバーのばね定数は熱雑音法により算出し、探針の先端径は一連の測定が終了した後に TipCheck サンプルの画像を取得し算出した。先端径についてはフィッティングの際、押し込み深さに応じた値が必要となるが、これも実測した押し込み深さから対応する先端径を求め用いた。そのため、表には幅をもった先端径が記載されている。実測した押し込み深さは試料及び測定温度により異なるが、おおむね 1~20nm であった。なお、PVDF 20%初期状態のブレンドにおいては、高温測定時に凝着力が極めて高くなり AFM 測定が不可能となった。このため、その後の TipCheck サンプルの画像取得を有意に行うことができず、結果として探針先端径を実測することができなかった。本実験においては*1 として示した、平均的な先端径の値をおきヤング率を算出した。

表 5.1 各サンプルの AFM 測定条件

Samples	Cantilever	Spring constant (N/m)	Tip radius (nm)	Drive frequency (kHz)	Scan rate (Hz)	Measurement points	Analysis model
PVDF 20% Initial	OMCL-AC240TS (Olympus, Japan)	3.41	7 ^{*1}	1.0	0.5	256 × 256 (65,546)	DMT contact model (~102°C) JKR contact model (115°C~)
PVDF 50% Initial		3.72	4 ~ 7				
PVDF 50% Annealed	OMCL-AC200TS (Olympus, Japan)	8.15	7 ~ 10				
Pure PMMA			7 ~ 9			128 × 128 (16,384)	DMT contact model

JKR モデル及び DMT モデルによりフィッティングした荷重-変位曲線の例を図 5.3 及び 5.4 にそれぞれ示した。JKR モデルへのフィッティングは青色で示される帰りの曲線に対して行い、DMT モデルへのフィッティングは水色で示される行きの曲線について行った。赤色のカーブがそれぞれのモデルにより得られた理論関数であり、JKR モデルの理論関数は実測の曲線とほぼ一致している。しかし、DMT モデルの理論関数と実測の曲線は、特に高荷重の領域で一致性が低い。これは、AFM の制御上、行きと帰りの折り返しとなる領域であり、本システムを用いた実験においてこの領域の挙動が一貫して不安定であったことに起因している。そのため、理論関数の算出に用いるデータ領域からこの折り返し地点近傍を除去したため、実測データと理論関数の乖離が起こっている。この点は課題であるが、本実験の解析においては、統一したフィッティング領域を用い理論関数を算出することで、試料ごとのヤング率の比較については問題なく行えると考えた。また、102°Cと 115°Cを境に DMT モデルと JKR モデルが切り替わることとなるが、後に示すヤング率の温度変化曲線においてこの切り替わりの領域での不自然な値の乖離はなかった。以上のことから、本実験の DMT モデルのフィッティングにより算出したヤング率を用い、目的とする PMMA/PVDF ブレンドに対する種々の考察を加えることが可能であると判断した。

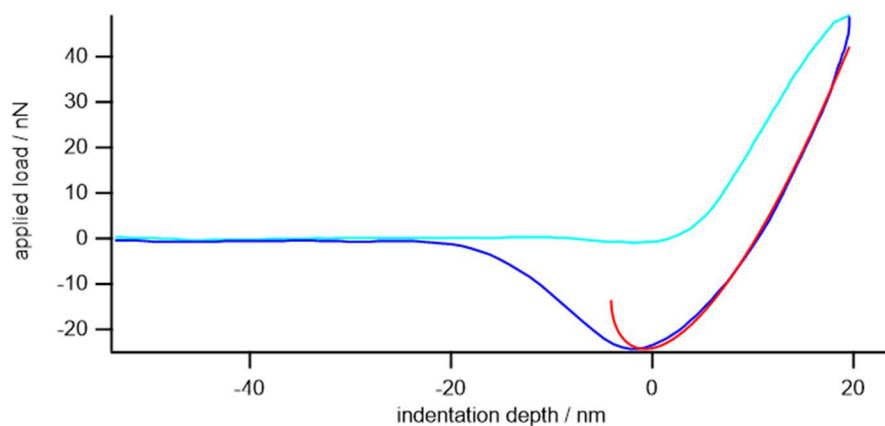


図 5.3 JKR フィッティングモデルによる理論関数 (M-PVDF 50%ブレンド 129°C)

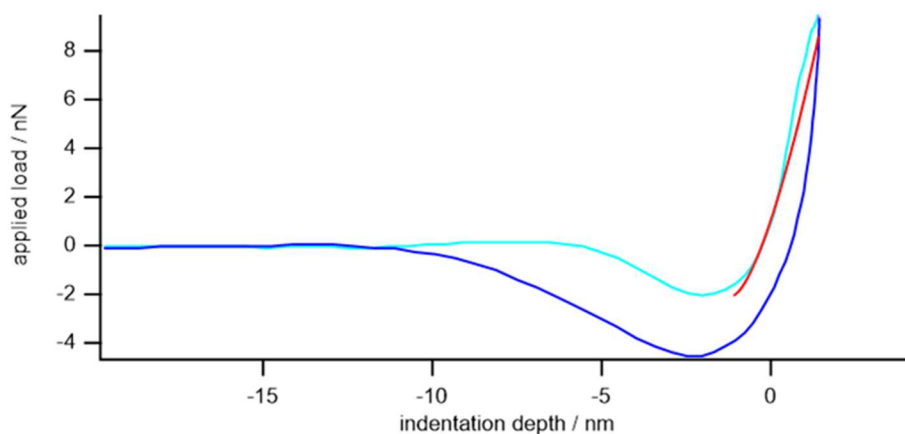


図 5.4 DMT フィッティングモデルによる理論関数 (M-PVDF 50%ブレンド 102°C)

5.3 結果及び考察

5.3.1 昇温測定

まず、STEM 観察において離散的ランダムコイル構造が確認された M-PVDF 20%及び 50%ブレンドに対して行った昇温測定の結果を図 5.5 及び 5.6 に示す。画像は各温度におけるヤング率マッピング像である。まず、図 5.5 に示した PVDF 20%ブレンドにおいて

64°C、76°Cでのヤング率は均一な分布を示す一方で、90°Cからランダムコイル構造が観測されはじめ、115°Cでは明瞭に構造が確認された。先の項でも述べた通り、本測定では129°Cの測定において凝着力が極めて高くなり測定が困難となった。図 5.6 に示す PVDF 50%ブレンドにおいてもやはり 90°Cからわずかにランダムコイル構造が観測されはじめ、129°Cで最も明瞭に構造を確認することができた。ここで特徴的なのは、129°Cで明瞭なランダムコイル構造と共に観測されるヤング率の高い微小なドメインであり、このドメインは 138°Cで消失した。次に、ブレンド樹脂の熱アニールにより湾曲結晶が生成していることが STEM 観察で確認されている M-PVDF 50%ブレンドの、各温度でのヤング率マッピング像を図 5.7 に示した。ランダムコイル構造は確認されない本試料であるが、初期状態のブレンドと同じく、90°Cからわずかにランダムコイル構造が観測されはじめ、129°Cにおいて最も明瞭に観測された。129°Cにおいては湾曲結晶に類似した形状のヤング率の高い領域も確認することができ、その部分を拡大観察したのが図 5.8 である。スケールを揃え隣に配置した STEM 像からも、このヤング率の高い湾曲形態のドメインが PVDF 結晶と判断することができる。このことから、図 5.6 に示した PVDF 50%初期状態ブレンドにおける 129°Cの高いヤング率を示すドメインを PVDF 結晶と推定することができる。結晶の形態は湾曲結晶とは異なるが、これは 100 nm 厚という空間的に制限された状態で生成したことに起因すると考えられる。

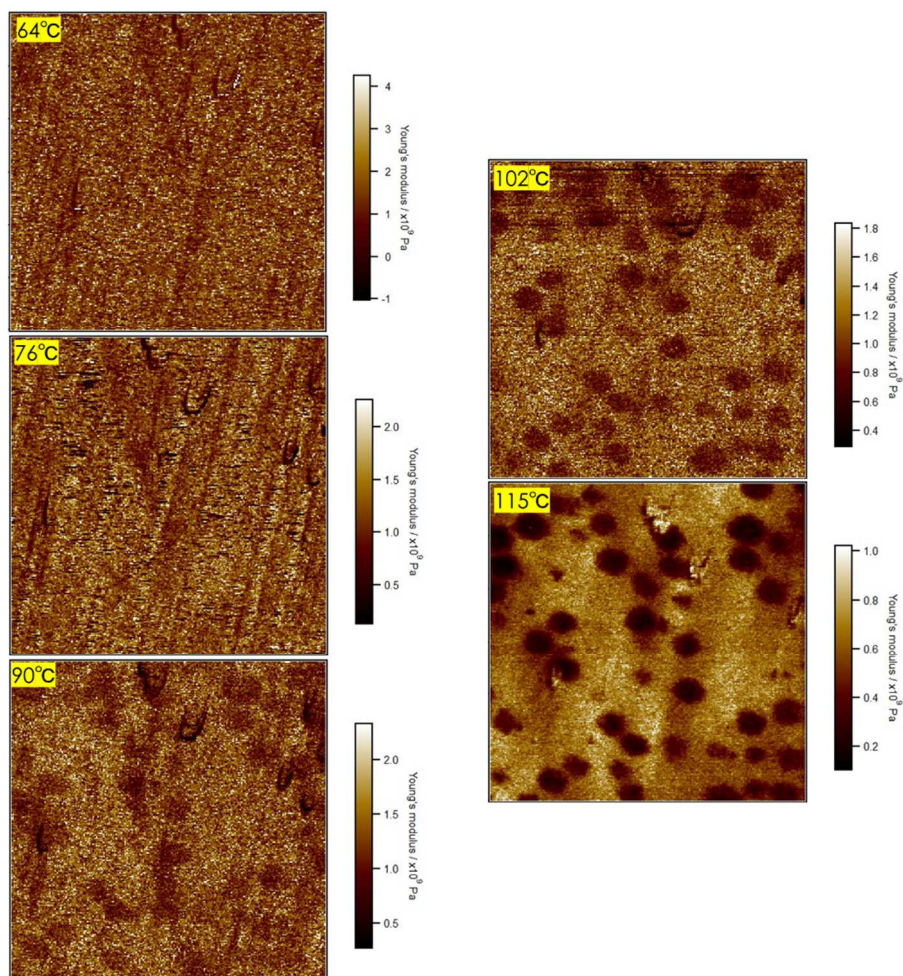


図 5.5 M-PVDF 20%溶融混練ブレンドの各温度におけるヤング率マッピング像
($3 \times 3 \mu\text{m}$ 測定 測定温度は図中に表記)

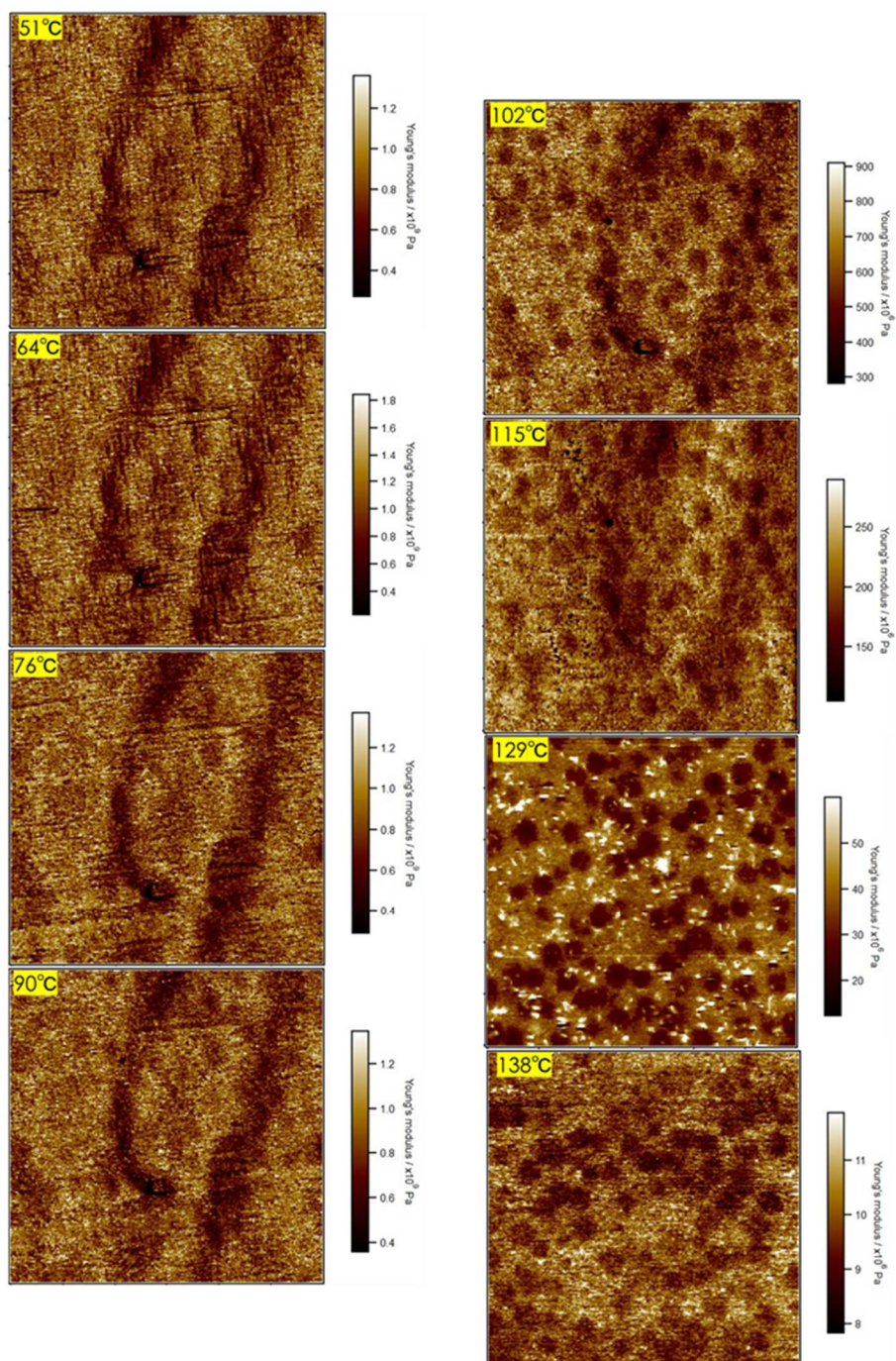


図 5.6 M-PVDF 50%溶融混練ブレンドの各温度におけるヤング率マッピング像
($3 \times 3 \mu\text{m}$ 測定 測定温度は図中に表記)

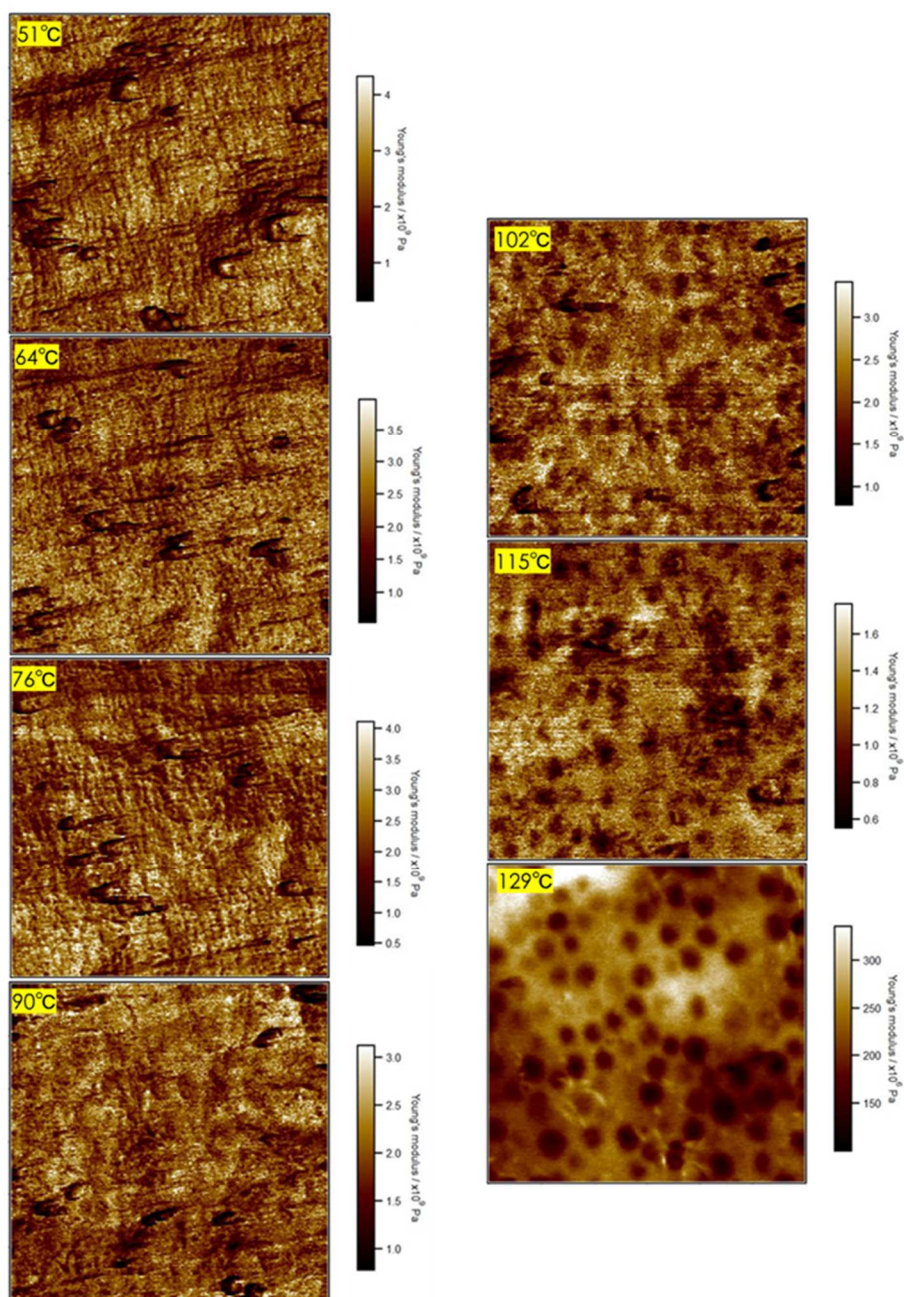


図 5.7 アニール後の M-PVDF 50%溶融混練ブレンドの各温度におけるヤング率マッピング像 (3×3 μm 測定 測定温度は図中に表記)

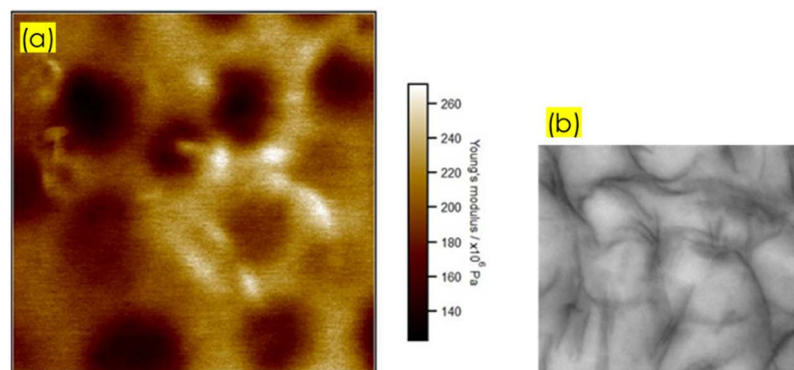


図 5.8 アニール後の M-PVDF 50%溶融混練ブレンドの
 (a) ヤング率マッピング像 ($1 \times 1 \mu\text{m}$ 測定 129°C)
 (b) STEM 像 (倍率は(a)と統一)

図 5.9 には、これまでの測定で得られた各画像におけるヤング率の平均値を、温度の変化曲線としてプロットした。ランダムコイル構造が観測された画像については、コイルとマトリクスそれぞれに対して空間的なフィルターかけることで、各々のヤング率の平均値を算出しプロットした。まず、PMMA/PVDF ブレンドは単体の PMMA と比較して低温からヤング率が低くなる傾向が見られ、かつ PVDF 比率の高いブレンドほど低温からヤング率が低下している。これは PVDF と PMMA の T_g の差に起因しており、具体的に T_g は PVDF が 40°C 、PMMA が 97°C である。ブレンドの T_g はこれらの T_g の間で混合比率に応じて変化し、この場合は PVDF 比率が低いほど T_g が下がる。これが本実験における各ブレンドのヤング率-温度変化曲線の挙動が異なる原因である。本実験において PMMA のヤング率の低下、即ち軟化が PMMA の T_g よりも高い 150°C 近傍で起こっているのは、表 5.1 にも記載した 1kHz という測定周波数に起因する。周波数-温度換算則に従い、高周波における測定では T_g をはじめとする種々の物性値が高温側へシフトする。実際に PMMA に対して行われた研究例も存在し⁹⁶⁻⁹⁸、これらと比較した場合においても、本実験の 1kHz の測定において DSC で算出した T_g よりも 50°C 程度高い温度で軟化したという結果は合致している。ランダムコイル構造が明瞭に確認される 115°C や 129°C という温度域は、PMMA 単体とブレンドのヤング率の差が大きくなる領域である。このためわずかなコイルとマトリクスの差、即ち PMMA/PVDF 存在比率の差がヤング率の差として表れ可視化されるものと解釈できる。

次に、新たに明らかとなったアニール後の PVDF 50%ブレンドに存在するランダムコイル構造について考察する。このブレンドは第 4 章で述べた通り、ランダムコイル構造の存在に起因する結晶化阻害のため、結晶化可能な PVDF のうちの 6 割しか結晶化していなかった。

この残り 4 割の非晶状態の PVDF が、ランダムコイル構造を維持したままで存在しているということである。図 5.9 において、アニール後の PVDF 50%ブレンドのヤング率が初期状態の PVDF 50%ブレンドよりもどの温度域においても高い。これは全面に存在する湾曲結晶の影響と考えられ、非晶状態の PVDF よりも結晶状態の PVDF の方が硬いという推定に由来している。また、ブレンド内のコイルとマトリクスのヤング率の差分については、アニール後と初期状態のブレンドで顕著な変化がない。このことから、アニール後の湾曲結晶の PVDF セグメントは、コイルとマトリクスの両方から供給されたものと判断できる。これは、仮にマトリクスのセグメントのみが結晶化に寄与していた場合、コイルとマトリクスのヤング率の差がより大きくなることが予想され、逆にコイルのセグメントが優先的に結晶化に利用されたのであれば、ランダムコイル構造が消失することが予想されるが、その何れの現象も確認されないことから支持される。

第 4 章において PVDF 20%ブレンドでは、STEM 像及び熱物性からコイルに由来するセグメントのみが結晶化に寄与していることを示した。今回、PVDF 50%ブレンドの結晶化挙動がこれと異なることが In-situ AFM 測定によって示され、これにより、やはり第 4 章で示した PVDF 20%ブレンドと PVDF 50%ブレンドの PVDF の結晶化度合いの差を説明することができる。この差は具体的に、アニール後に結晶化可能な PVDF のうち結晶化した PVDF の割合が、PVDF 20%ブレンドでは 10%、PVDF 50%ブレンドでは 60%であった。この差を生む理由が、PVDF 20%ブレンドではマトリクスの PVDF セグメントが結晶化に寄与することができない一方で、PVDF 50%ブレンドはマトリクスとコイル両方のセグメントが結晶化に寄与できるというメカニズムの違いに帰着する。

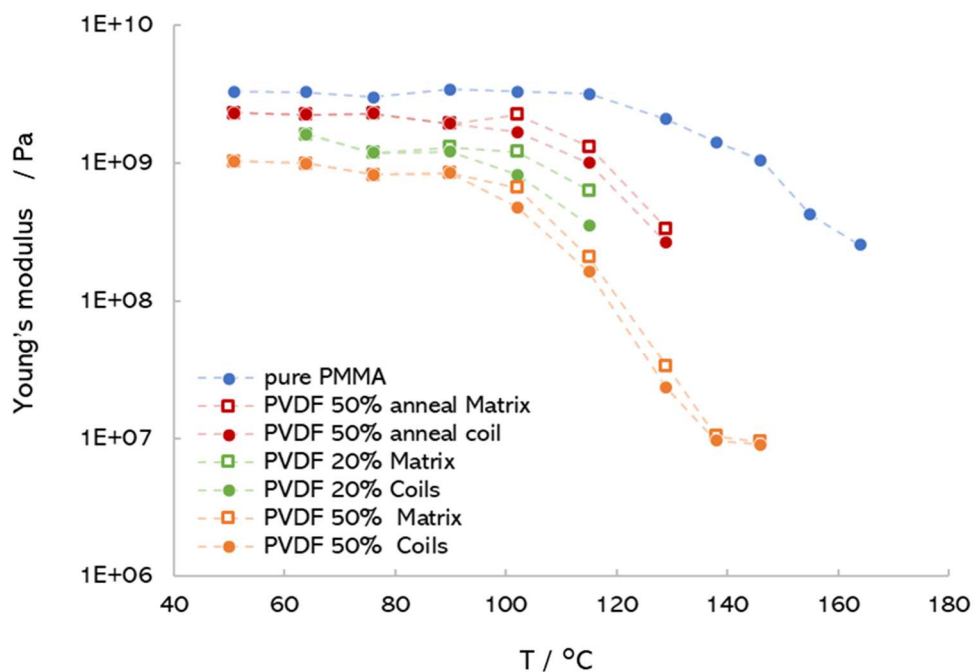


図 5.9 各サンプルのヤング率の温度変化曲線

5.3.2 等温測定

In-situ AFM 測定結果の前に、本ブレンドの結晶化挙動のタイムスケールを確認する。図 5.10 は、これまでブレンド樹脂に対して 100 時間で行ってきた 127°C のアニール時間を大幅に短縮した PVDF 50%ブレンドの内部構造である。0.5 時間においても湾曲結晶が優位に確認され、3 時間では視覚的にはほぼ全面を湾曲結晶が覆っている。このことから、In-situ AFM 測定においても、数時間の測定でその結晶化挙動をその場観察することができると考えた。

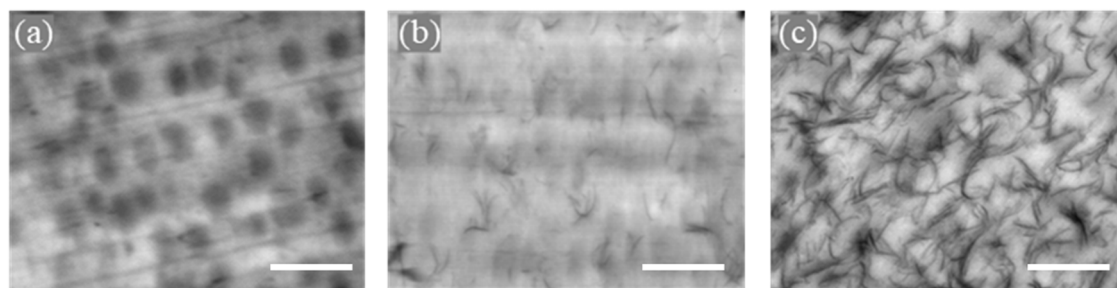


図 5.10 アニール時間違いの PVDF 50%ブレンドの STEM 像

(a) 0 時間 (b) 0.5 時間 (c) 3 時間

スケールバー：0.5 μ m

図 5.11 に室温からの昇温プロセスによる 129 $^{\circ}$ C 等温測定結果を、図 5.12 に 185 $^{\circ}$ C からの降温プロセスによる 129 $^{\circ}$ C 等温測定結果を、各時間におけるヤング率マッピング像としてそれぞれ示した。図中の時間は、昇温あるいは降温開始からの経過時間であり、AFM 像取得完了時点の時間である。また、時間の後に示した矢印は、AFM 測定のスキャン方向を示している。今回、Scan Continuous の機能を用いたことから↓で示す下向きのスキャン、↑で示す上向きのスキャンが交互に表れている。結果としてまず、昇温プロセスにおいては 3 時間、降温プロセスにおいては 1.5 時間の測定において、ほぼ同一の箇所を安定して測定し続けていることがわかる。画像中には特徴的となる形状を赤い実線もしくは点線で囲って示した。しかし、何れにおいてもヤング率の高いドメインとして表れる PVDF 結晶の生成は確認されず、ヤング率マッピング像に何の変化も見られない結果となった。結晶化に必要な時間としては、図 5.10 に示した STEM 観察の結果から十分と考えられることから、この理由を本実験に特有の何らかの事象に求める必要がある。先の項で図 5.6 に示した昇温測定の結果では、129 $^{\circ}$ C において PVDF 結晶の生成が認められた。昇温測定については昇温開始からの正確な時間を記録していないが、129 $^{\circ}$ C の測定は、ブレンドのヤング率が低下してくる 100 $^{\circ}$ C 近傍になった後おおむね 1~2 時間経過したタイミングである。その間、15 $^{\circ}$ C 間隔で昇温と測定を繰り返しており、このプロセスにより図 5.6 の結晶は生成したものと考えられる。そのため、例えば 129 $^{\circ}$ C よりも低温での等温測定、あるいは多段的な温度プログラムによる In-situ 測定を行うことで、結晶化のその場観察が可能となる見込みが考えられる。

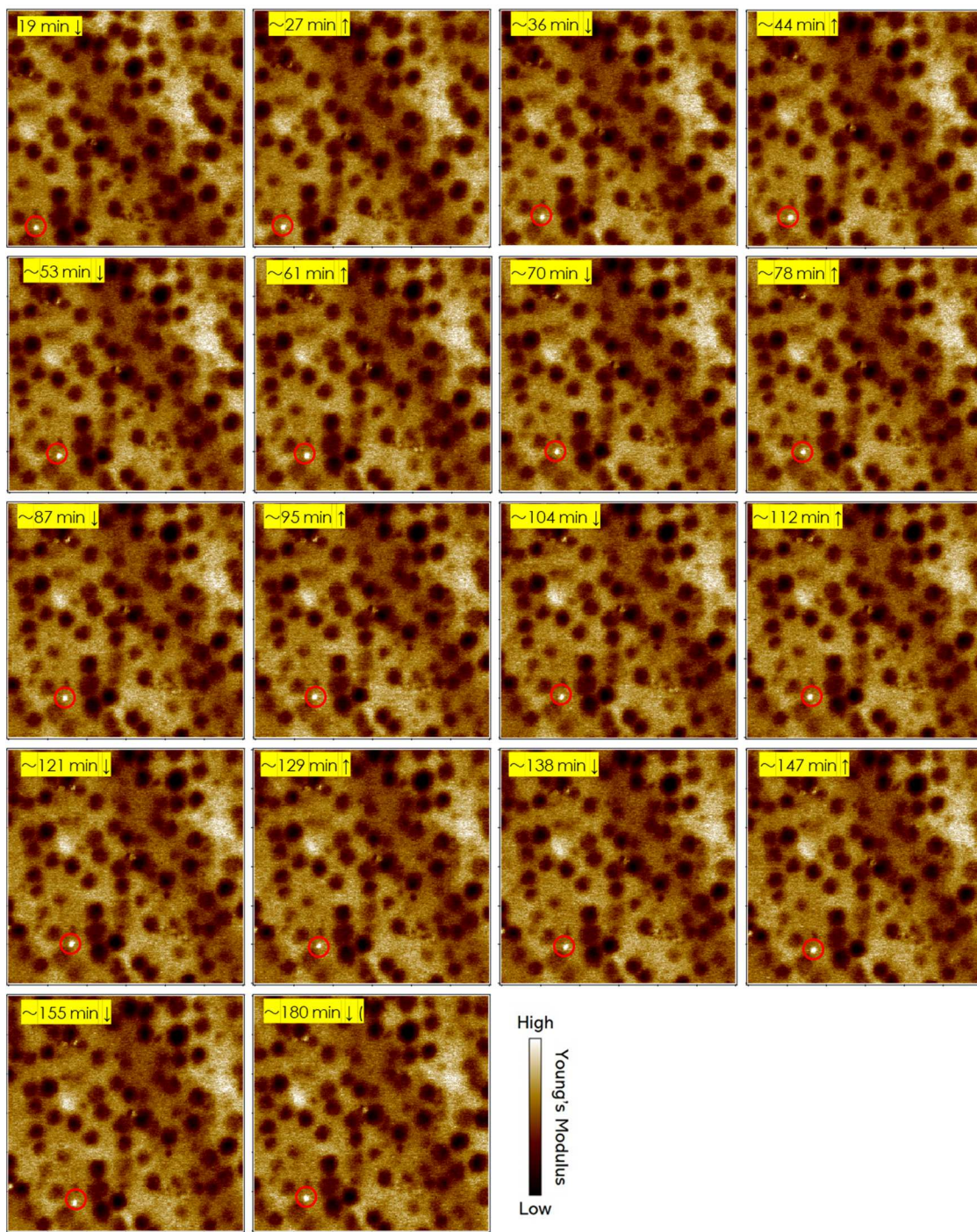


図 5.11 PVDF 50 ブレンドの昇温プロセスによる 129°C等温測定結果
(3×3 μm ヤング率マッピング像)

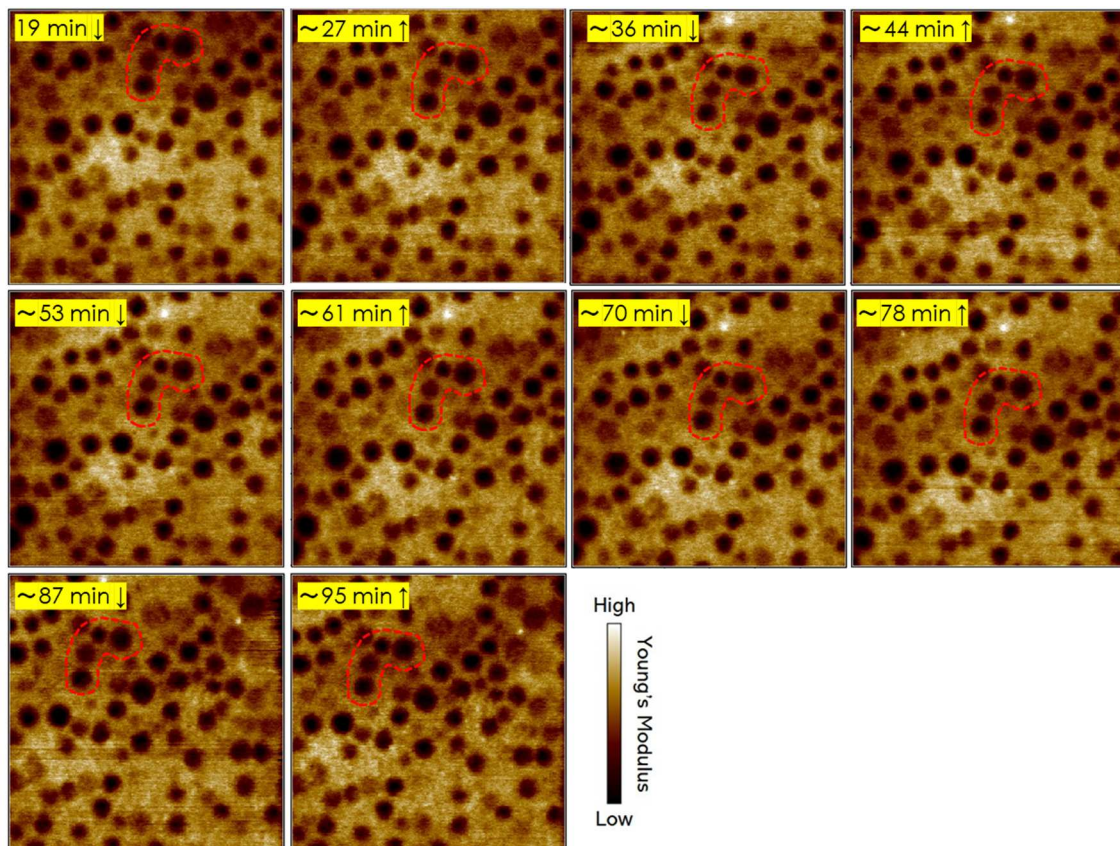


図 5.12 PVDF 50 ブレンドの降温プロセスによる 129°C等温測定結果
(3×3 μm 測定 ヤング率マッピング像)

5.4 結論

ヒートステージを用いた In-situ AFM 測定を PMMA/PVDF ブレンドに適用した。これにより静的な STEM 観察はもちろん、室温における AFM 測定では確認することのできなかった構造や現象が可視化された。AFM 測定がもつ他の手法に対する優位性は、探針と試料が実際に接触することで可能となる力学的な評価であり、これにヒートステージによる温度制御を掛け合わせることで、熱的、力学的両面からの考察が可能である。しかし熱的、力学的定量性の担保のためにはいくつかの必要条件がある。具体的には、正確な試料温度の計測、AFM 探針のばね定数や先端径の実測、適切なフィッティングモデルによる弾性率の算出であり、これらは各々を実測データや過去の知見を適用することで担保した。

測定結果から、STEM 観察では湾曲した PVDF 結晶のみが観測される熱アニール後の M-PVDF 50%ブレンドにおいて、内部に離散的ランダムコイル構造が残存していることが明らかとなった。このことは、先の章で示した離散的ランダムコイル構造からの PVDF の結

晶化に対する阻害要因の一つと判断される。また、In-situ AFM により可視化された PVDF の結晶化挙動から、M-PVDF 50%ブレンドの PVDF の結晶化がマトリクス部から優先的に進行することが示唆された。このことは、先の章で示した M-PVDF 20%ブレンドの PVDF の結晶化がコイル部から優先的に進行するのに対比的であり、このように PVDF の結晶化メカニズムがブレンドの PVDF 比率により変化することが、過去より示されているブレンドの複雑な物性の一面を表していると考えられる。

第 6 章

結論

本論文では PMMA/PVDF ブレンドに対して、「過去より示されてきた複雑な物性はこれまでに見られてこなかった内部の微細構造に起因している」という仮説の基、ナノスケールの構造観察手法を基軸に様々な解析を加え、ブレンドの各種挙動を可視化しその由来やメカニズムに対して考察を加えた。まず、内部構造存在の仮説は LV-STEM の適用により明確に示された。本研究において可視化された新たな構造は以下に示す 2 点である。

- ・ PVDF 微細結晶ドメイン／PMMA マトリクスの相分離構造(溶液キャストブレンド)
- ・ 離散的ランダムコイル構造 (溶融混練ブレンド)：PVDF リッチ PMMA ブレンドからなるコイルと PMMA/PVDF ブレンドからなるマトリクスの存在

これらの構造におけるドメインやコイルのサイズは使用した PVDF の分子鎖長に起因していることが示唆された。そしてこれらの構造は単に見えただけではなく、画像解析や熱物性、化学的相互作用性の観点からの考察を加えることで以下に示す幾つかの知見を導いた。

- ・ 融点降下に対する形態学観点からの帰属：PVDF 結晶ドメイン／PMMA マトリクス界面の大きさと PVDF 結晶の融点降下の大きさの相関性を示すことで、熱力学的に導かれた融点降下現象に対し、形態学的要素からの新たな解釈を加えた
- ・ 非ドメイン極微細 PVDF 結晶の存在：過去よりその存在が示されていたものの帰属については明らかでなかった DSC サーモグラムの低融点融解成分の由来が、このドメインを形成せずに存在する極微細な PVDF 結晶の存在にあることを示した

また、新たに可視化された「離散的ランダムコイル構造」の形成要因について、製法の異なる PVDF 原料を用いた実験によりこれを推定した。具体的には、分子欠陥が多く β 晶を一定程度含有する乳化重合反応により得られた PVDF 及び、分子欠陥の少ないほぼ α 晶のみからなる懸濁重合法により得られた PVDF を用いた。その結果、前者でのみ「離散的ランダムコイル構造」が形成されることが明らかとなった。このことから製法、即ち PVDF 分子のコンフィギュレーション及びコンフォメーションに起因し「離散的ランダムコイル構造」が形成されることが示唆された。さらにはコンフィギュレーション及びコンフォメーションの差異を定量的に判断し、後者のコンフォメーションに起因した構造形成メカニズムを

提起した。ブレンド中での PVDF の結晶化に対しても、各種の熱アニールを施したブレンドを解析することでその挙動を可視化し、メカニズムを考察した。これにより導かれた知見を以下に示す。

- ・ 離散的ランダムコイル構造は PVDF の結晶化に対する阻害因子となった
具体的には構造のないブレンドでは結晶化可能な PVDF の全てが結晶化したのに対し、構造のあるブレンドでは 10~60%程度のみが結晶化した
- ・ 上記阻害因子としてはマトリクス部では PVDF セグメントの不足、コイル部では PVDF セグメントの強い絡み合いが考えられた
- ・ 離散的ランダムコイル構造からの結晶化について、PVDF 20%ブレンドにおいてはコイル部から優先的に進行することが示唆された
- ・ 離散的ランダムコイル構造の有無に関わらず熱アニールにより特徴的に湾曲した β 晶が生成した

また、ヒートステージを用いた In-situ AFM 測定を行うことで、ブレンドの熱溶融及び結晶化をその場観察することができた。混合比率に伴うブレンドの T_g の変化に対する感度が加熱測定により向上することで、室温での AFM 測定や静的な STEM 観察では明らかにならなかった以下の知見を得ることが可能であった。

- ・ STEM 観察で湾曲結晶のみが確認された、離散的ランダムコイル構造からの熱アニールサンプルにおいて、アニール後も離散的ランダムコイル構造が残存していた
- ・ 離散的ランダムコイル構造からの結晶化について、PVDF 50%ブレンドにおいてはマトリクス部から優先的に進行することが示唆された

次に、ここまでに示した PMMA/PVDF ブレンドに対する知見の、その他の相溶系結晶／非晶ポリマーに対する展開について述べる。本研究の特徴は、第一に新たに可視化されたナノ構造、そしてこの構造と物性との紐づけ、さらにそのメカニズムを PMMA と PVDF の特異な相互作用に着目し考察した点である。他材料への展開を考えた際に、両者の相互作用に関わる知見をそのまま展開できる材料は多くない。しかし、本研究の大きな特徴である微細構造についてはある程度普遍的に、多くの材料に対して展開することが可能である。そしてその構造を、材料を用いるための最終的な目的となる物性に紐づけていることが、他材料への展開に対する大きな利点と考えている。

最後に、本研究においては両者の「相溶状態」と表現できる「離散的ランダムコイル構造」の可視化に代表されるように、これまでのポリマーブレンドに対する概念や専門用語について一石を投げかけた側面もある。本論文の第3章においても、微細な、1分子スケールとも表現できる PVDF 結晶と PMMA マトリクスの構造を相分離構造と表現したが、従来の相分離構造という用語からすると多少の違和感をもつ。本論文においては、新たな構造を可視化したことでまさにこれに一石を投じたことに留まるが、序論において述べた通り、高分子材料が今後担う役割を鑑みた際に、これまで以上に精緻なキャラクターゼーションが必要になることが予想される。そのアプローチの一つとして、本研究で用いた LV-STEM や In-situ AFM をはじめとするナノ構造の観点での評価が必要不可欠となることを述べ、結びとする。

今後の課題

1. 溶液キャストブレンドにおける低温融解ピークの源となる非ドメイン極微細 PVDF 結晶の可視化をはじめとし、さらなる高分解能像が求められる場面が存在する。しかしこれに対して応えることができていないのが現状である。改善のためには先の章でも述べた通り、電子顕微鏡本体、更に具体的には検出器側の工夫と、サンプルとなる薄片を限りなく薄くするという二つのアプローチが必要となる。
2. 本研究の AFM 測定において発生する荷重-除荷の折り返し領域でのノイズが、正確な弾性率評価の妨げとなっている。設置環境の最適化を含めた対策と考えている。
3. 本研究で作製した様々な内部構造をもつブレンドは、粘弾性をはじめとするマクロ物性に対しても影響を与える可能性が高いが、この検証については未着手である。
4. PVDF はその強誘電性から各種のセンサーやアクチュエータ、メモリなどのデバイスへの応用が期待されている。本研究で得られた PMMA 中の特異な形態を示す β 晶とのブレンドはこれらに適用できる可能性があるが、この検証については未着手である。
5. 本研究で明らかになった PMMA/PVDF ブレンドにおける各種現象の、その他相溶系非晶/結晶ポリマーブレンドへの拡張性に対する検証については未着手である。

引用文献

1. 秋山 三郎. ポリマーブレンド・アロイの歴史的経緯. 日本ゴム協会誌, 2015, 88, 151-156
2. 野村 孝夫; 西尾 武純; 佐藤 寛樹; 佐野 博成. スーパー・オレフィンポリマーの高次構造解析. 高分子論文集, 1993, 50(2), 87-91.
3. 野村 孝夫; 西尾 武純; 畑田 浩一; 古嶋 修; 杉本 昌隆; 儀間 眞榮; 石川 優. スーパー・オレフィンポリマーのタフネス発現機構. 高分子論文集, 1997, 54(5), 295-300.
4. 小林 定之. 溶かす ポリマーナノアロイ--ポリマーアロイ分野のナノテクノロジー, 未来材料, 2010, 10(9), 52-55.
5. 小林 定之. “ナノアロイ”樹脂の技術開発. 自動車技術, 2009, 63(4), 26-29.
6. Daimon, K.; Ninomiya, M. EA-Eco Toner. Fuji Xerox Technical Reports, 2011, 20, 14-19.
7. Noland, J.S.; Hsu, N.N.-C. Saxon, R.; Schmitt, J. M. Compatible High Polymers; Poly (vinylidene fluoride) Blends with Homopolymers of Methyl and Ethyl Methacrylate. Multicomponent Polymer Systems, 1971, Chapter 2, 15-28.
8. Nishi, T. Wang, T.T. Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly (vinylidene fluoride)-Poly (methyl methacrylate) Mixtures. Macromolecules, 1975, 8(6), 909-915.
9. Fukuri, N.; Shirai, E.; Inoue, S.; Okamoto, M.; Aoki, K. Control of the Morphology of Dispersed Crystalline Polyester in a Toner For Low-Energy Fusing. Journal of Imaging Science and Technology, 2011, 55, 10509-1-10509-8
10. Fukuri, N. Low energy fusing toner by controlling nano dispersion of crystalline polyester. International Conference on Digital Printing Technologies, 2008, 78-81.
11. Coleman, M.M.; Zarian, J.J.; Varnell, D.F.; Painter, P.C. A fourier transform infrared study of polymer blends. I. Poly(vinylidene fluoride) — poly(methyl methacrylate) system. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1977, 15, 745-750.
12. Sasaki, H.; Bala, P. K.; Yoshida, H.; Ito, E. Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics. Polymer, 1995, 36(25), 4805-4810.
13. Yoshida, H. Structure formation of PVDF/PMMA blends studied. Journal of thermal analysis, 1997, 49, 101-105.
14. Horibe, H.; Hosokawa, Y.; Oshiro, H.; Sasaki, Y.; Takahashi, S.; Kono, A.; Nishiyama, T.; Danno, T. Effect of heat-treatment temperature after polymer melt and blending ratio on the crystalline structure of PVDF in a PVDF/PMMA blend. Polymer Journal, 2013, 45, 1195-1201.
15. Kwei, T.K.; Patterson, G.D.; Wang, T.T. Compatibility in Mixtures of Poly (vinylidene fluoride) and Poly (ethyl methacrylate). Macromolecules, 1976, 9(5), 780-784.
16. Wang, T.T.; Nishi, T. Spherulitic Crystallization in Compatible Blends of Poly (vinylidene fluoride) and Poly (methyl methacrylate). Macromolecules, 1977, 10(2), 421-425.

17. Roerdink, E.; Challa, G. Influence of tacticity of poly (methyl methacrylate) on the compatibility with poly (vinylidene fluoride). *Polymer*, 1978, 19(2), 173-178.
18. Morra, B.S.; Stein, R.S. Morphological studies of poly(vinylidene fluoride) and its blends with poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1982, 20(12), 2261-2275.
19. Okabe, Y.; Murakami, H.; Osaka, N.; Saito, H.; Inoue, T. Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer*, 2010, 51(6), 1494–1500.
20. Hirata, Y.; Kotaka, T. Phase Separation and Viscoelastic Behavior of Semicompatible Polymer Blends: Poly (vinylidene fluoride)/Poly (methyl methacrylate) System. *Polymer Journal*, 1981, 13, 273-281.
21. Zhang, Y.; Zuo, M.; Song, Y.; Yan, X.; Zheng, Q. Dynamic rheology and dielectric relaxation of poly (vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate) blends. *Composites Science and Technology*, 2015, 106(16), 39–46.
22. Douglass, D.C.; McBrierty, V.J. Compatibility in PVF2/PMMA and PVF2/PEMA Blends as Studies by Pulsed NMR. *Macromolecules*, 1978, 11(4), 766-733.
23. Papavoine, C.H.M.; Maas, W.E.J.R.; Veeman, W.S.; Buning, G.H.W.; Vankan, J.M.J. Triple-resonance proton-fluorine-19-carbon-13 CPMAS NMR study on the crystallization behavior of the PMMA/poly(vinylidene fluoride) 60/40 blend. *Macromolecules*, 1993, 26(24), 6611-6616.
24. Léonard, C.; Halary, J.L.; Monnerie, L. Hydrogen bonding in PMMA-fluorinated polymer blends: FTi.r. investigations using ester model molecules. *Polymer*, 1985, 26(10), 1507-1513.
25. Coleman, M.M.; Painter, P.C. Hydrogen bonded polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 1995, 20(1) 1-59.
26. Gregorio, R. Jr.; Borges, D.S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly (vinylidene fluoride). *Polymer*, 2008, 49(18), 4009–4016.
27. Hahn, B.; Wendorff, J.; Yoon, D.Y. Dielectric Relaxation of the Crystal-Amorphous Interphase in Poly (vinylidene fluoride) and Its Blends with Poly (methyl methacrylate). *Macromolecules*, 1985, 18(4), 718-721.
28. Hahn, B.R.; Herrmann-Schönherr, O. Wendorff, J.H. Evidence for a crystal-amorphous interphase in PVDF and PVDF/PMMA blends. *Polymer*, 1987, 28(2), 201-208.
29. Ma, W.; Zhang, J.; Wang, X.; Wang, S. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. *Applied Surface Science*, 2007, 253, 20, 8377-8388.
30. Horibe, H.; Hosokawa, Y.; Oshiro, H.; Sasaki, Y.; Takahashi, S.; Kono, A.; Nishiyama, T.; Danno, T. Effect of heat-treatment temperature after polymer melt and blending ratio on the crystalline structure of PVDF in a PVDF/PMMA blend. *Polymer Journal*, 2013, 45, 1195–1201.

31. Shi, Z.; Ma, X.; Zhao, G.; Wang, G.; Zhang, L.; Li, B. Fabrication of high porosity Nanocellular polymer foams based on PMMA/PVDF blends. *Materials & Design*, 2020, 195, 109002.
32. Fu, Q.; Lin, G.; Chen, X.; Yu, Z.; Yang, R.; Li, M.; Zeng, X.; Chen, J. Mechanically Reinforced PVdF/PMMA/SiO₂ Composite Membrane and Its Electrochemical Properties as a Separator in Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology*, 2018, 6, 1, 144-152.
33. Cui, Y.; Zhang, T.; Feng, Y.; Zhang, C.; Chi, Q.; Zhang, Y.; Chen, Q.; Wang, X.; Lei, Q. Excellent energy storage density and efficiency in blend polymer-based composites by design of core-shell structured inorganic fibers and sandwich structured films. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177, 107429.
34. Jo, Won Ho. Miscibility of poly(ether imide)/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer Bulletin*, 1994, 33, 113-118.
35. Qiu, Z. Various Crystalline Morphology of Poly(butylene Succinate-co-butylene Adipate) in Its Miscible Blends with Poly(vinylidene Fluoride). *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 2783-2789.
36. Wiranidchapong, C.; Radesb, T.; Kulvanich, P.; Tuckerb, I. Method of preparation does not affect the miscibility between steroid hormone and polymethacrylate. *Thermochimica Acta*, 2009, 485, 57-64
37. Xing, C.; Zhao, M.; Zhao, L.; You, J.; Cao, X.; Li, Y. Ionic liquid modified poly(vinylidene fluoride): crystalline structures, miscibility, and physical properties. *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 5726-5734
38. Lee, J.; Tazawa, H.; Ikehara, T.; Nishi, T. Crystallization Kinetics and Morphology in Miscible Blends of Two Crystalline Polymers. *Polymer Journal*, 1998, 30, 780-789.
39. Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. Unique Morphology of Poly(ethylene succinate)/Poly(ethylene oxide) Blends. *Macromolecules*, 2002, 22, 8251-8254.
40. Ikehara, T.; Nishikawa, Y.; Nishi, T. Evidence for the formation of interpenetrated spherulites in poly(butylene succinate-co-butylene carbonate)/poly(l-lactic acid) blends investigated by atomic force microscopy. *Polymer*, 2003, 21, 6657-6661.
41. Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer*, 2003, 44, 2799-2806.
42. Qiu, Z.; Fujinami, S.; Komura, M.; Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T. Miscibility and crystallization of poly(ethylene succinate)/poly(vinyl phenol) blends. *Polymer*, 2004, 13, 4515-4521.
43. Qiu, Z.; Yan, C.; Lu, J.; Yang, W. Miscible Crystalline/Crystalline Polymer Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(butylene succinate-co-butylene adipate): Spherulitic Morphologies and Crystallization Kinetics. *Macromolecules*, 2007, 40, 5047-5053.

44. Teng, S.; Jiang, Z.; Qiu, Z. Effect of different POSS structures on the crystallization behavior and dynamic mechanical properties of biodegradable Poly(ethylene succinate). *Polymer*, 2019, 163, 68-73.
45. Qiu, S.; Su, Z.; Qiu, Z. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of novel biobased poly(ethylene succinate-co-ethylene sebacate) copolymers from the amorphous state. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 2, 801-808.
46. 池原 飛之. 相互侵入球晶の形成と特徴. *高分子*, 2005, 54, 691.
47. Okasaki, S. Poly Vinylidene Fluoride Resin. *Sen-ito Kogyo*, 1971, 4, 10, 509-512.
48. Lovinger, Andrew J.; Davis, D.D.; Cais, R.E.; Kometani, J.M. The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, 1987, 28, 4, 617-626.
49. Nandi, A. K.; Mandelkern, L. The influence of chain structure on the equilibrium melting temperature of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1991, 29, 1287-1297.
50. Martins, P.; Lopes, A.C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39, 4, 683-706.
51. 小田島 晟.; 吉田 明章. ポリフッ化ビニリデンとそのエレクトレットの構造. *固体物理*, 1979, 48(3), 249-258.
52. Bystrov, Vladimir S.; Paramonova, Ekaterina V.; Bdikin, Igor K.; Bystrova, Anna V.; Pullar, Robert C.; Kholkin, Andrei L. Molecular modeling of the piezoelectric effect in the ferroelectric polymer poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19, 3591-3602.
53. Horibe, H.; Hosokawa, Y.; Oshiro, H.; Sasaki, Y.; Takahashi, S.; Kono, A.; Nishiyama, T.; Danno, T. Effect of heat-treatment temperature after polymer melt and blending ratio on the crystalline structure of PVDF in a PVDF/PMMA blend. *Polymer Journal*, 2013, 45, 1195-1201.
54. Horibe, H.; Sasaki, Y.; Oshiro, H.; Hosokawa, Y.; Kono, A.; Takahashi, S.; Nishiyama, T. Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure types by solvent casting. *Polymer Journal*, 2014, 46, 104-110.
55. Gregorio, R.; Borges, D. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, 2008, 49, 4009-4016.
56. Jinnai, H.; Nishikawa, Y.; Spontak, R.; Smith, S.; Agard, D.; Hashimoto, T. Direct Measurement of Interfacial Curvature Distributions in a Bicontinuous Block Copolymer Morphology. *Physical Review Letters*, 2000, 84, 518-521.
57. Jinnai, H.; Spontak, R.; Nishi, T. Transmission Electron Microtomography and Polymer Nanostructures. *Macromolecules*, 2010, 43, 1675-1688.
58. Libera, M.; Egerton, R. Advances in the Transmission Electron Microscopy of Polymers. *Polymer Microscopy*, 2010, 50, 321-339.

59. Drummya, L.; Yang, J.; Martin, D. Low-voltage electron microscopy of polymer and organic molecular thin films. *Ultramicroscopy*, 2004, 99, 247–256.
60. Guisea, O.; Stroma, C.; Preschilla, N. STEM-in-SEM method for morphology analysis of polymer systems. *Polymer*, 2011, 52, 1278-1285.
61. Nakajima, K.; Ito, M.; Wang, D.; Liu, H.; Nguyen, H. K.; Liang, X.; Kumagai, A.; Fujinami, S. Nano-palpatation AFM and its quantitative mechanical property mapping. *Microscopy*, 2014, 63, 193-207.
62. Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1975, 53, 314-326.
63. Johnson, K. L.; Greenwood, J. A. An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, 192, 326-333.
64. Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1971, A 324, 301-313.
65. Hutter, J.; Bechhoefer, J. Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64, 1868.
66. Neidhöfer, M.; Beaume, F.; Ibos, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer*, 2004, 45, 1679–1688.
67. Leonard, C.; Halary, J.; Monnerie, L.; Micheron, F. DSC Studies on the Transitions in Poly (Vinylidene fluoride) and some Related Copolymers. *Polymer Bulletin*, 1984, 11, 195-202.
68. Merlini, C.; Barra, G.; Araujo, T.; Pegoretti, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats, *RSC Advances*, 2014, 4, 15749-15758.
69. Loufakis, K.; Wunderlich, B. Thermal Analysis of the Conformational Disorder in Semicrystalline Poly (vinylidene fluoride) and Poly(trifluoroethylene). *Macromolecules*, 1987, 20, 2474-2478.
70. Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Influence of the Crystalline Phase on the Molecular Mobility of PVDF. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 1993, 31, 2027-2034.
71. Nabata, Y. Molecular Motion in Form II Poly (vinylidene Fluoride), *Jpn. J. Appl. Phys*, 1990, 29, 2782-2788.
72. Yasuniwa, M.; Satou, T.; Multiple Melting Behavior of Poly(butylene succinate). I. Thermal Analysis of Melt-Crystallized Samples. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40, 2411-2420.
73. Qiu, Z.; Komura, M.; Ikehara, T.; Nishi, T. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate), *Polymer*, 2003, 44, 7781-7785.
74. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Dielectric Relaxation and Molecular Motions in Polyvinylidene Fluoride with Crystal Form II, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1973, 11, 1503–1533.

75. Bystrov, V.; Paramonova, E.V.; BdiKin, I.; Bystrova, A.; Pullar, R.; Kholkin, A. Molecular modeling of the piezoelectric effect in the ferroelectric polymer poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *J Mol Model*, 2013, 19, 3591–3602.
76. Benz, Marcel.; Euler, William B.; Gregory, Otto J. The Influence of Preparation Conditions on the Surface Morphology of Poly(vinylidene fluoride) Films. *Langmuir*, 2001, 17, 1, 239-243.
77. Mahato, P. K.; Seal, A.; Garain, S; Sen, S. Effect of fabrication technique on the crystalline phase and electrical properties of PVDF films. *Materials Science-Poland*, 2015, 33, 1, 157-162.
78. Gregorio, R.; Ueno, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Journal of Materials Science*, 1999, 34, 4489-4500.
79. Noahnytk. 教養としての高分子. *kobunshi*, 1968, 17, 1, 68-72.
80. Dikshit, Asok K; Nandi, Arun K. An equilibrium study on the distribution of structural defects between the lamellar and amorphous portions of poly(vinylidene fluoride) and (vinylidene fluoride-tetra fluoro ethylene) copolymer crystals. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*, 2000, 38, 297-308
81. Cais, R.E.; Sloane, N.J.A. A statistical theory of directional isomerism in polymer chains and its application to polyvinylidene fluoride. *Polymer*. 1983, 24, 179-183
82. Su, Tsao-Wen; Tzou, Der-Lii M. Solid-state fast magic angle spinning ¹⁹F NMR studies of morphology in poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, 2000, 41, 7289-7293
83. Nunez, Carlos M.; Chiou, Bor-Sen.; Andrad, Anthony L.; Khan, Saad A. Solution Rheology of Hyperbranched Polyesters and Their Blends with Linear Polymers. *Macromolecules*, 2000, 33, 5, 1720-1726.
84. Tashiro, K.; Sasaki, S.; Gose, N.; Kobayashi, M. Microscopically-Viewed Structural Change of Polyethylene during Isothermal Crystallization from the Melt I. Time-Resolved FT-IR Spectral Measurements. *Polymer Journal*, 1998, 30, 485–491.
85. Alfonso, Giovanni C.; Scardigli, Paolo. Melt memory effects in polymer crystallization. *Macromolecular Symposia*, 1997, 118, 323-328.
86. Martins, José A.; Zhang, Weidong.; Brito, António M. Origin of the melt memory effect in polymer crystallization. *Polymer*, 2010, 51, 18, 4185-4194,
87. KLEIN, J. Evidence for reptation in an entangled polymer melt. *Nature*, 1978, 271, 143-145.
88. Richter, D.; Farago, B.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Ewen, B.; Lartigue, C. Direct microscopic observation of the entanglement distance in a polymer melt. *Physical Review Letters*, 1990, 64, 1389-1392.
89. Keith, H. D.; Padden, F. J. A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34, 2409-2421

90. Witten, T. A.; Sander, L. M. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47, 1400-1403.
91. Abolhasani, M.M.; Jalali-Arani, A.; Nazockdast, H.; Guo, Qipeng. Poly(vinylidene fluoride)-acrylic rubber partially miscible blends: Crystallization within conjugated phases induce dual lamellar crystalline structure. *Polymer*, 2013, 54, 4686-4701.
92. Nakagawa, S.; Kadena, K.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Shimizu, T.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. Crystallization Behavior and Crystal Orientation of Poly(ϵ -caprolactone) Homopolymers Confined in Nanocylinders: Effects of Nanocylinder Dimension. *Macromolecules*, 2012, 45, 4, 1892-1900.
93. Kato, R.; Nakagawa, S.; Marubayashi, H.; Nojima, S. Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ϵ -caprolactone) Blocks Confined in Cylindrical Microdomain Structures as a Function of Confinement Size and Molecular Weight. *Macromolecules*, 2016, 49, 16, 5955-5962.
94. Yoshida, H. For Better Use of Thermal Analysis Crystallization Behavior of Polymer Multicomponent System. *Netsu Sokutei*, 2019, 46, 4, 215-218.
95. Lippits, Dirk R.; Peters, Gerrit W. M.; Graf, Robert.; Yao, Yefeng.; Spiess, Hans W. Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals. *Nature Materials*, 2004, 4, 635-641.
96. 西山 佳利. 固体ポリマーの動的粘弾性評価. ネットワークポリマー, 2011, 32(6), 362-367.
97. 伊藤 寛明, 野田 悟, 長 秀雄. 高分子材料の熱粘弾性特性に及ぼす測定周波数の影響. 実験力学, 2017, 17, 103-108
98. Mulliken, A. Low to high strain rate deformation of amorphous polymers : experiments and modeling. Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering, 2004.

業績リスト

東京工業大学

物質理工学院 応用化学系 中嶋研究室

博士課程 3 年 成毛 章容 (19D20400)

学会発表

[口頭発表]

1. 成毛章容、梁曉斌、中嶋健 『相溶系非晶結晶ポリマーブレンドによるナノスケール相分離構造の形成』 高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会 (2020)

[ポスター発表]

1. 成毛章容、梁曉斌、中嶋健 『PMMA/PVDF ブレンドのモルフォロジーと結晶化挙動』 第 69 高分子学会年次大会 (2020)
2. 成毛章容、梁曉斌、中嶋健 『PMMA/PVDF ブレンドのモルフォロジーと結晶化挙動』 第 76 回 顕微鏡学会学術講演会 (2020)
3. 成毛章容、梁曉斌、中嶋健 『PMMA/PVDF ブレンドのモルフォロジーと結晶化挙動 II』 第 70 回 高分子学会高分子討論会 (2020)
4. 成毛章容、梁曉斌、中嶋健 『PMMA/PVDF ブレンドにおける PVDF の特異な結晶化挙動とその形態』 第 71 回 高分子学会高分子討論会 (2021)
5. Akihiro Naruke, Xiaobin Liang, Ken Nakajima 『Study on Local Thermophysical Property of PMMA/PVDF Blends Using Atomic Force Microscopy』 The 9th International Symposium on Surface Science (2021)

論文投稿

1. Naruke, A.; Liang, X.; Nakajima, K.; Nishi, T. Morphological Characterization of the Novel Fine Structure of the PMMA/PVDF Blend. *Polymer Journal* (2021 : 印刷中)

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の構想段階から具体的な実験手法、考察に至るまでの全ての場面できめ細やかなご指導をいただきました中嶋 健教授に深く感謝を申し上げます。各々の場面で頂いた高い視座からのご指導、深い洞察や示唆に富んだご助言が、私の研究に対する意識を大きく広げていただいたと感じております。また、論文審査を快くお受けいただき、公聴会や論文作成に臨む姿勢に対しても温かいコメントを頂きました芹澤 武教授、穴戸 厚教授、古屋 秀峰准教授、久保 祥一准教授に心より御礼申し上げますと共に、実験方法及び考察、論文作成に関する様々なアドバイスを頂きました西 敏夫名誉教授、サンプルの提供及び貴重なディスカッションをさせていただいた株式会社クレハの皆様、AFM 測定やサンプル調整に対する様々な知見を基にご指導を頂きました梁 曉斌助教、伊藤 万喜子研究員、そして研究室内にて貴重なご意見及び種々のサポートを頂きました中嶋研究室のメンバーに心より感謝申し上げます。最後に、三年という長期間に渡る社外での活動に対して、常に温かい目で見守り、時に厚いサポートをいただいたコニカミノルタ(株)の同僚の皆様にも併せて感謝を述べさせていただきます。