

|                     |                                                                                     |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Title</b>        | ポリカーボネートを用いた新規相溶性ポリマーブレンドの創<br>発と温度勾配による高機能化                                        |
| <b>Author(s)</b>    | 長谷川, 弘侑                                                                             |
| <b>Citation</b>     |                                                                                     |
| <b>Issue Date</b>   | 2026-03                                                                             |
| <b>Type</b>         | Thesis or Dissertation                                                              |
| <b>Text version</b> | ETD                                                                                 |
| <b>URL</b>          | <a href="https://hdl.handle.net/10119/20609">https://hdl.handle.net/10119/20609</a> |
| <b>Rights</b>       |                                                                                     |
| <b>Description</b>  | Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士                                                    |

博士論文

ポリカーボネートを用いた  
新規相溶性ポリマーブレンドの創発と  
温度勾配による高機能化

長谷川弘侑

主指導教官 山口政之

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術専攻

[マテリアルサイエンス]

令和8年3月

# Development of novel miscible polymer blends based on polycarbonate and their functional enhancement under temperature gradients

Hiroyuki Hasegawa

This study aimed to develop miscible polymer blends based on polycarbonate (PC) that achieve both optical transparency and mechanical robustness, while also establishing new methods for functional control. To this end, three integrated approaches were investigated: (1) miscibility and property control in PC/copolyester (CPE) blends, (2) formation of concentration-gradient structures in PC/polymethyl methacrylate (PMMA) blends driven by temperature gradients, and (3) the elucidation of the governing factors that suppress the formation of concentration-gradient structures using the CPE/PC system.

**Chapter 2** The thermal, mechanical, and viscoelastic properties of transparent PC/CPE blend films were analyzed in detail. The PC/CPE system exhibited miscibility across the entire composition range, yielding transparent films without light scattering due to phase separation. The glass transition temperature ( $T_g$ ) followed the Fox equation. Increasing CPE content reduced Young's modulus and yield stress while increasing elongation at break, a trend attributed to the decrease in the entanglement molecular weight ( $M_e$ ) caused by CPE. The reduction in  $M_e$  facilitated stress dissipation, resulting in enhanced toughness. These findings demonstrate that simple melt blending without chemical reaction produces transparent, highly ductile glassy polymer blends. Moreover, because  $T_g$ , melt viscosity, and modulus can be tuned by blend ratio, the system offers high applicability to various molding processes such as injection and stretching.

**Chapter 3** Miscible PC/PMMA blends were investigated to characterize molecular-weight-dependent segregation under temperature gradients. After confirming miscibility via a single glass transition, ATR-IR analysis showed that the low-molecular-weight component (PMMA-L or PC-L) consistently migrated toward the high-temperature side. This behavior was driven by the higher free-volume requirements of shorter chains. The resulting stable concentration-gradient structure was determined by the temperature difference, independent of sample thickness. Furthermore, surface enrichment of PMMA-L enhanced Martens hardness, offering a novel surface-modification technique. These findings demonstrate that temperature gradients can induce stable gradient structures without phase separation, providing a new strategy for controlling surface and optical properties in transparent miscible blends.

**Chapter 4** The segregation of miscible CPE/PC blends under temperature gradients was evaluated to identify factors inhibiting concentration-gradient formation. While viscoelastic and DSC analyses confirmed miscibility, no distinct gradient structure formed in the melt. Given the high blend fluidity, kinetic limitations were ruled out as the primary cause. Instead, the lack of segregation arises from strong thermodynamic interactions between components. High-temperature ATR-IR confirmed specific interactions between CPE and PC carbonyl groups. These attractive forces thermodynamically stabilize the uniform state, effectively offsetting the flux driven by free-volume differences and suppressing gradient formation. This study clarifies that such specific molecular interactions act as a critical governing factor that can override thermal driving forces in structural control processes.

**Chapter 5** This chapter provides a general summary.

**Key words** Polycarbonate, Polymer blend, Miscibility, Segregation, Viscoelasticity

# 目次

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 第1章 序論                             |    |
| 1.1 透明性高分子と相溶性ポリマーブレンド             | 1  |
| 1.1.1 ポリマーブレンドの重要性                 | 1  |
| 1.1.2 相溶性の理論的背景                    | 2  |
| 1.1.3 ポリマーブレンドの利点と欠点               | 5  |
| 1.1.4 ポリカーボネートについて                 | 6  |
| 1.2 成形加工の概論                        | 7  |
| 1.2.1 高分子加工の基本概念                   | 7  |
| 1.2.2 押出成形                         | 8  |
| 1.2.3 射出成形                         | 9  |
| 1.2.4 圧縮成形                         | 10 |
| 1.2.5 成形加工により誘起される構造               | 11 |
| 1.3 本研究の目的                         | 14 |
| 第1章 引用文献                           | 16 |
| 第2章 PCとコポリエステルを含む相溶性ポリマーブレンドの構造と物性 |    |
| 2.1 緒言                             | 19 |
| 2.2 実験                             | 22 |
| 2.2.1 材料                           | 22 |
| 2.2.2 サンプル調製                       | 23 |
| 2.2.3 測定                           | 24 |
| 2.3 結果と考察                          | 26 |
| 2.3.1 光学特性                         | 26 |
| 2.3.2 形態観察                         | 29 |
| 2.3.3 固体状態における粘弾性特性                | 30 |
| 2.3.4 熔融状態における粘弾性特性                | 36 |
| 2.3.5 力学特性                         | 43 |
| 2.4 結論                             | 47 |
| 第2章 引用文献                           | 48 |



|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 第3章 PC と PMMA を含む相溶性ポリマーブレンドの構造変化 |     |
| 3.1 緒言                            | 52  |
| 3.2 実験                            | 56  |
| 3.2.1 材料                          | 56  |
| 3.2.2 サンプル調製                      | 58  |
| 3.2.3 測定方法                        | 59  |
| 3.3 結果と考察                         | 61  |
| 3.3.1 PC-H と PMMA-L の相溶性          | 61  |
| 3.3.2 PMMA-H と PC-L の相溶性          | 68  |
| 3.3.3 温度勾配下における偏析挙動               | 70  |
| 3.4 結論                            | 81  |
| 第3章 引用文献                          | 82  |
| 第4章 PC と PMMA を含む相溶性ポリマーブレンドの構造変化 |     |
| 4.1 緒言                            | 85  |
| 4.2 実験                            | 86  |
| 4.2.1 材料                          | 86  |
| 4.2.2 サンプル調製                      | 89  |
| 4.2.3 測定方法                        | 90  |
| 4.3 結果と考察                         | 92  |
| 4.3.1 CPE と C-L の相溶性              | 92  |
| 4.3.2 温度勾配下における偏析挙動               | 98  |
| 4.4 結論                            | 104 |
| 第4章 引用文献                          | 105 |
| 第5章 総括                            | 106 |

## 第1章 序論

### 1.1 透明性高分子と相溶性ポリマーブレンド

#### 1.1.1 ポリマーブレンドの重要性

高分子材料は軽量性や成形性、耐食性といった優れた特徴を持ち、現代社会の基盤材料として不可欠である。しかし、単一の高分子で透明性、耐熱性、力学的強度、耐溶剤性など多様な要求特性を同時に満たすことは極めて難しい。たとえば、ポリカーボネート（PC）は高い耐衝撃性を有するが、耐傷性や表面硬度に劣る。一方、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）は耐傷性に優れるが、脆性破壊しやすい[1-5]。このような単一材料の限界を克服するために、ポリマーブレンドというアプローチが広く研究されてきた。代表的なポリマーブレンドの例として、PC/PMMA ブレンド[6-11]やPCとアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）を含むPC/ABS ブレンド[12-17]、さらにはポリエチレンテレフタレート（PET）とPCを含むPET/PC ブレンド[18-21]などが挙げられる。PC/PMMA ブレンドは透明性と耐傷性を両立できる代表的な系であるが、この系はFlory-Huggins 相互作用パラメータ  $\chi$  がわずかに正であるため、上限臨界共溶温度（UCST）型の挙動を示す[6]。その結果、高い加工温度域では相溶状態となり均一・透明なブレンドが得られる一方で、低温、特に室温付近では相分離と屈折率差に起因する光の散乱が起き、ブレンドは白濁し光学用途には不適となる。PC/ABS ブレンドは非相溶系であるが、ゴム相の分散により高い耐衝撃性を示し、自動車用途で広く用いられている[22]。また、PET/PC ブレンドは通常は非相溶であるが、相容化剤や反応性の混合を行うことで透明性が改善される[18-20]。これらの実例は、相構造の制御が材料特性を大きく左右することを明確に示している。

### 1.1.2 相溶性の理論的背景

ポリマーブレンド内部における混合形態は、熱力学的に説明される相溶性によって決定される。二成分ポリマー混合系において、混合によるギブズ自由エネルギー変化  $\Delta G_{\text{mix}}$  は次式 (1.1) で表される：

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (1.1)$$

ここで、 $\Delta H_{\text{mix}}$  は混合エンタルピー、 $\Delta S_{\text{mix}}$  は混合エントロピー、 $T$  は絶対温度である。 $\Delta G_{\text{mix}} < 0$  であれば混合は自発的に進行し、熱力学的に相溶した状態が得られる。

低分子液体の混合系では  $\Delta S_{\text{mix}}$  が十分に大きいため、 $\Delta H_{\text{mix}}$  が小さな正の値であっても  $\Delta G_{\text{mix}}$  が負となり、相溶する場合が多い。しかし、高分子は巨大分子であるため、混合エントロピー  $\Delta S_{\text{mix}}$  が極めて小さく、エントロピー効果による混合駆動力はほとんど期待できない。このため、ポリマーブレンドは本質的に相分離しやすく、相溶状態を得るためには、エンタルピー項において負の寄与を生じる分子間相互作用、例えば水素結合や双極子-双極子相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用などが不可欠である[23-26]。

Flory-Huggins 理論では、この混合自由エネルギーの取り扱いを理論的に体系化している[23, 24]。この理論では、単位格子を想定した格子モデルに基づき、高分子混合系の自由エネルギーを次式 (1.2) のように表す：

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (1.2)$$

ここで、 $\phi_i$ は成分  $i$  の体積分率、 $N$ は成分  $i$  のセグメント数、 $\chi$  は Flory-Huggins 相互作用パラメーター、 $R$  は気体定数である。

右辺の最初の二項はエントロピー項に由来し、セグメント数  $N$  の逆数に依存して決まる。高分子では  $N$  が非常に大きいため、これらの項の値は極めて小さく、混合の駆動力としては弱い。右辺第三項の  $\chi\phi_1\phi_2$  は混合エンタルピーに対応し、 $\chi$  パラメーターが相溶性の鍵となる。 $\chi$  が十分に小さい、または負である場合に  $\Delta G_{\text{mix}}$  は負となり、そのブレンドは相溶性を示す。逆に  $\chi$  が大きいと相分離が起こり、二相構造を形成する。 $\chi$  パラメーターは温度依存性を持つことが知られており、しばしば次式 (1.3) のように表される[27-30]：

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (1.3)$$

ここで、 $A$  および  $B$  は経験的定数である。これにより、ある温度領域では相溶性を示す一方で、他の温度領域では非相溶性となり、その結果として上限臨界共溶温度 (UCST) 型および下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図が現れる。

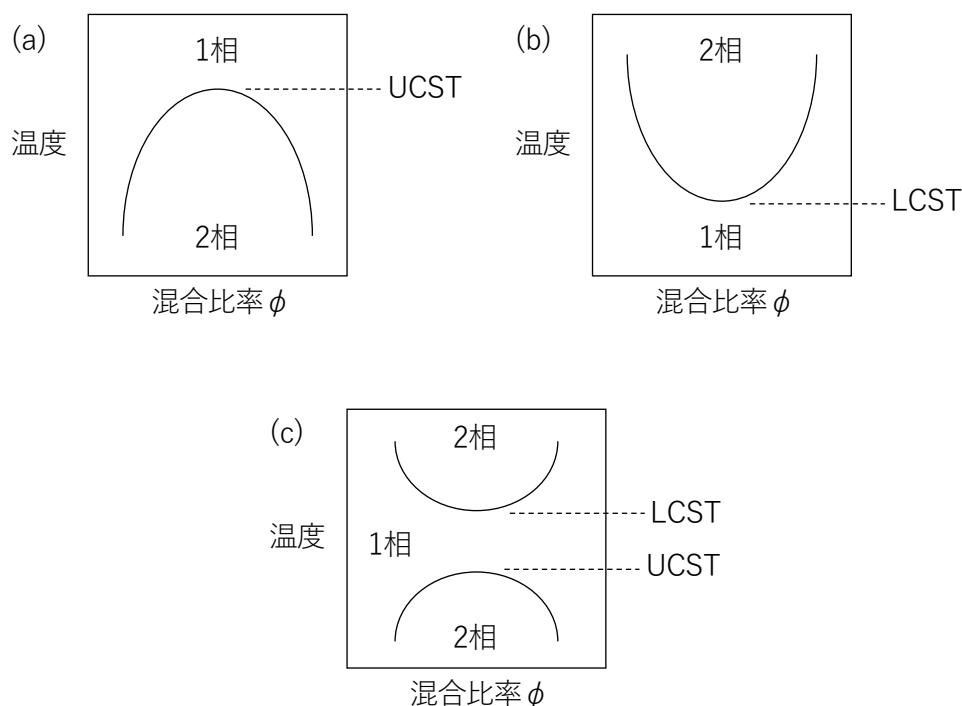


図 1.1 UCST 型および LCST 型の相溶・相分離挙動の模式図

(a) UCST 型 (b) LCST 型 (c) UCST&LCST 共存型

PC に 1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含むコポリエステルを混合したポリマーブレンド[31]やポリスチレンとポリ（メチルビニルエーテル）を含むポリマーブレンド[32]では UCST 型の相図を示し、高温で相溶し低温で相分離が起こる。PC/PMMA ブレンドは LCST 型の相図を示し、高温で相分離し低温で相溶する[7, 33, 34]。PC を基盤としたポリマーブレンドであっても、配合するポリマーによって異なる相図を示す。さらには、ポリ（アクリロニトリル-co-スチレン）とポリ（アクリロニトリル-co-ブタジエン）を含むポリマーブレンドは UCST および LCST の両方を併せ持つことが報告されている[35]。これらの温度依存性は、光学特性や力学特性に直結し、ブレンド材料の応用設計において決定的に重要である。

### 1.1.3 ポリマーブレンドの利点と欠点

ポリマーブレンドの利点としては、単一材料では得られない特性の発現や成形性の改善などが挙げられる。加えて、工業的に普及している数多くのポリマーを活用することができるために材料設計の自由度が高く、また新たな一次構造のポリマーを創出することが不要である。

一方で欠点は、相溶性が得られない場合の相分離による力学特性の低下や屈折率差による透明性の悪化などである。特に透明性を要求される用途では、相溶性ブレンドが極めて有利である。内部に相分離構造を持つ非相溶性ブレンドでは、異種材料の界面で光が散乱し、透明性を維持することが極めて困難となる。これに対し相溶性ブレンドは、異種ポリマーが分子レベルで均一に混ざり合い、光散乱を生じる界面が存在しないため可視光領域において高い透明性を実現できる。

相溶性ポリマーブレンドは、光学フィルムやディスプレイパネル、医療用透明部材、食品包装、さらには構造用透明材といった幅広い分野において応用が期待される。加えて、リサイクル材料やバイオベースモノマーも活用することにより、持続可能な透明性高分子の創出にも寄与する可能性がある。

#### 1.1.4 ポリカーボネートについて

ポリカーボネート (PC) は、カーボネート結合を介してビスフェノール A (BPA) が連結した化学構造を有する熱可塑性高分子である。工業的には、BPA とホスゲンを用いる界面重縮合法、あるいはジフェニルカーボネートとのエステル交換法により合成・製造されており、大量生産が可能で安定した品質が得られる生産技術が確立されている[36]。PC は数百時間に及ぶアニールやアセトン雰囲気下に曝すことで結晶化することが報告されているが、主鎖中に芳香環を含むため分子鎖回転が制限され  $T_g$  が高く、核形成・結晶成長が著しく遅いため、一般的な成形加工条件下において結晶化することは殆ど無く、非晶性高分子として扱われている[2]。PC の高い透明性や耐熱性、抜群に優れる耐衝撃性を活かし、光学部材や照明カバー、ディスプレイ保護部材、自動車部材、産業機器筐体、医療用透明部材などに広く利用されている。一方で表面硬度や耐擦傷性、大きな複屈折は他の代表的な透明性高分子、PMMA などに比べて劣っており、これらの弱点を補うために PC を基盤とした材料設計が多方面で進められている。その一環として、1.1.1 で記したように PC/PMMA ブレンドや PC/ABS ブレンド、PC/ポリエステル系のポリマーブレンドの材料設計が検討され、相溶性制御や界面制御を通じて光学特性・力学特性の最適化を図る取り組みが広く行われている。

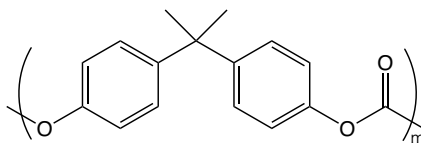


図 1.2 ビスフェノール A 系ポリカーボネートの構造

## 1.2 成形加工の概論

### 1.2.1 高分子加工の基本概念

熱可塑性高分子材料は、加熱溶融状態で流動させ、所望の形状へ成形することで産業用途に応じた多様な製品へ展開される。代表的な加工方法には押出成形、射出成形、圧縮成形などがあり、対象とする製品の形状、要求特性、表面処理の要否、さらに対象高分子の粘弾性特性や熱的安定性に応じて適切な加工法と装置が選択される。また、フィルムや繊維用途では、一次成形後に延伸などの二次加工を組み合わせることで、さらなる物性制御が行われる。加工プロセスは単なる形状付与の工程ではなく、流動履歴や温度履歴、冷却条件を通して分子配向、結晶化、相構造といった高次構造を規定し、最終物性と機能を決定する役割を担う。本項では、各成形加工の特徴と、それにより引き起こされる多様な構造について述べる。



### 1.2.2 押出成形

押出成形は、スクリー式（スクリュー式）の押出機で熔融材料を連続的に押し出し、ダイと呼ばれる金型を通じて所望の形状（フィルムやシート、パイプ、フィラメント等）を得る方法である。成形だけを目的とすると単軸スクリー（スクリュー）の押出機が基本となるが、異種材料の分散・混合の用途には二軸・多軸押出機が多用される。押出成形は連続生産性に優れ、混練・分散機能が高いため、ポリマーブレンドやコンポジットの調製に適している[37]。

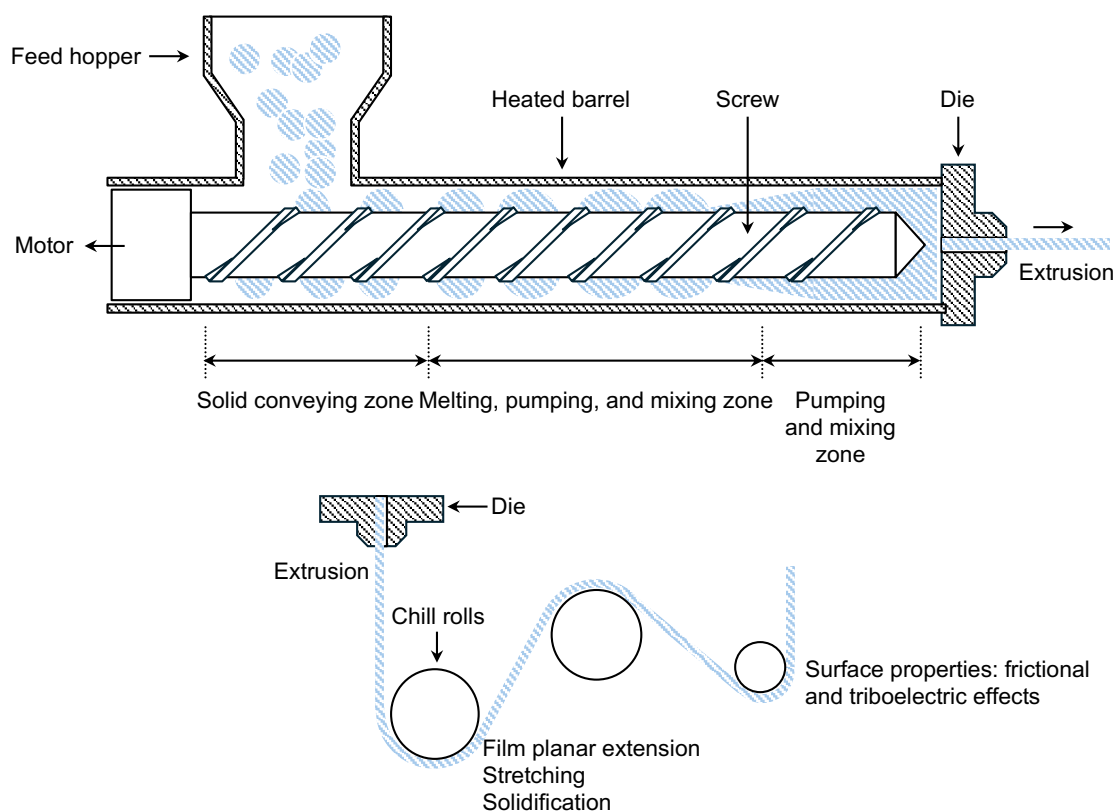


図 1.3 押出成形機の概略図

D. G. Baird, D. I. Collias 著 “Polymer Processing: Principles and Design”  
(2 nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2014) を参考に作図 [37]

### 1.2.3 射出成形

射出成形は溶融した材料を高圧で金型内に注入し、冷却固化させて成形品を得る方法である。精密な形状再現性と高い生産性という特徴を持ち、自動車部品や電子機器筐体、光学部材などに広く用いられている。高分子材料には高い流動性が求められ、PCのようにガラス転移温度や粘度が高い高分子では充填性に課題が生じることがある。そのため、流動性を改善するためにポリマーブレンドや可塑剤の添加が検討される。また、光学用途では複屈折や残留応力の抑制が製品設計上の課題となる[37-39]。

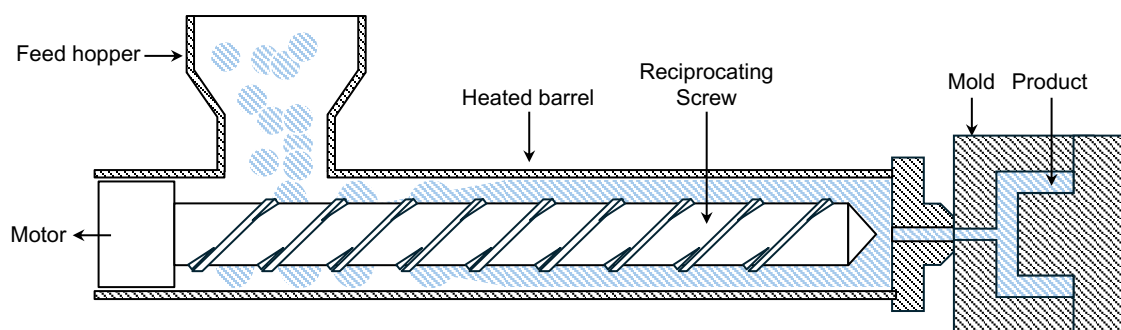


図 1.4 射出成形の概略図

D. G. Baird, D. I. Collias 著 “Polymer Processing: Principles and Design”  
(2 nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2014) を参考に作図 [37]

#### 1.2.4 圧縮成形

圧縮成形は、粉末またはペレット状の材料を金型に充填し、加熱・加圧によって成形する方法である。熱硬化性樹脂や複合材料部材の製造、流動性に著しく乏しい超高分子量体の成形に多用される。塊状に圧縮成形体から、シートを薄く切り出すことも可能である。射出成形と比較すると形状自由度は低い、成形時のせん断応力が低く、残留応力に起因する光学的欠点が少ないという利点がある[37, 39]。

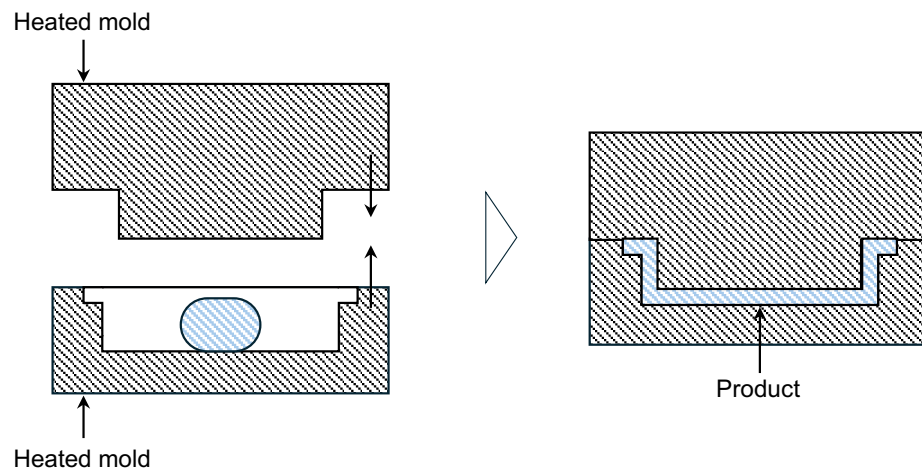


図 1.5 圧縮成形機 概略図

D. G. Baird, D. I. Collias 著 “Polymer Processing: Principles and Design”  
(2 nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2014) を参考に作図 [37]

### 1.2.5 成形加工により誘起される構造

成形加工は単に形状を付与するだけでなく、材料内部に分子配向や結晶構造、相構造などの階層的な組織形成を誘起し、最終製品の物性や機能を大きく左右する。T ダイ製膜や共押出技術では多層構造のフィルムが形成され、バリア性、耐傷性、光学的干渉効果などの新規機能を付与できる[40]。射出成形では、急冷された表層と比較的緩慢に冷却される内部で結晶化挙動が異なり、スキン-コア構造と呼ばれる濃度・配向の勾配が形成される。このような構造は、耐衝撃性や剛性の両立に寄与する[41-43]。

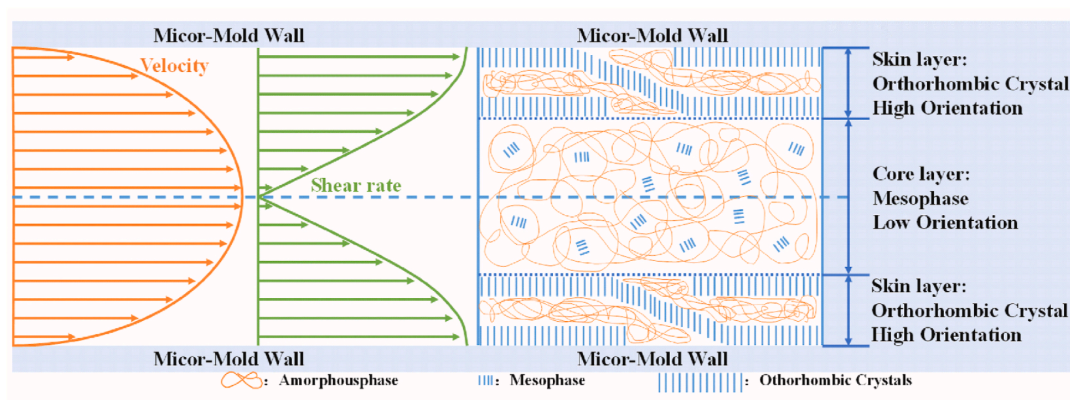


図 1.6 射出成形試験片内に生じるスキン-コア構造

Ce Shi らによる “Formation and distribution of the mesophase in ultrasonic micro-injection-molded ethylene vinyl alcohol copolymer”, Polymer, 327 (2025) 128388

Fig. 10 を転載（許諾済み）[43]

フィルムの厚みの違いは冷却速度や熱拡散性に影響を及ぼし、結晶性高分子においてはその結晶化挙動に差をもたらす。薄膜、またはフィルムの最表層では急冷効果により非晶質状態が保持されやすく高い透明性が得られる一方、厚膜では結晶化が進みやすく、力学特性や耐熱性が向上する反面、光散乱による透明性低下が生じやすい[44, 45]。

流動やせん断応力下においては分子配向が顕著に誘起される。押出成形や射出成形では分子鎖が流動方向に沿って配向し、強度や弾性率に異方性が生じる。しかし、この配向は残留応力や複屈折の原因ともなり、特に光学用途では性能低下を招く可能性がある。一方、圧縮成形や溶液キャストのように低せん断応力下で形成された試料は分子配向が少なく、等方的な光学特性を維持しやすい。

せん断流動下ではまた、ブレンド成分の粘度や分子量の差に起因して特徴的な構造形成が誘起される場合がある。具体的には、低粘度あるいは低分子量成分が表面に偏在し、濃度傾斜構造が形成されると報告されている[11]。この現象は表面物性や光学特性の改質に直結する重要な現象といえる。PC/PMMA ブレンドでは、せん断流動下において PMMA 成分が表面近傍に偏在することが確認されており、成形条件による局所的な組成変化と物性制御の関連性を示す代表的な事例である。この、せん断流動下において形成される濃度傾斜構造は、多相（あるいは押出成膜における多層）構造のような界面を生じることなく、また複数の材料を使用することなく効率的に機能が付与されることを期待できる。

この単一成形体中における濃度傾斜構造の形成は、温度勾配によっても誘起されることを著者らのグループによって報告している[10]。例えば PC/PMMA ブレンド系を温度の異なる熱源に接触させると内部に温度勾配が形成され、高温側に低分子量 PMMA 成分が局在化する。また、低分子量ポリフッ化ビニリデン (PVDF) と PMMA からなる相溶性ブレンドにおいても、温度勾配下で偏析挙動を示す。この場合、PVDF 含有量は高温側で高く、低温側に向かって単調に減少した傾斜構造が形成される。

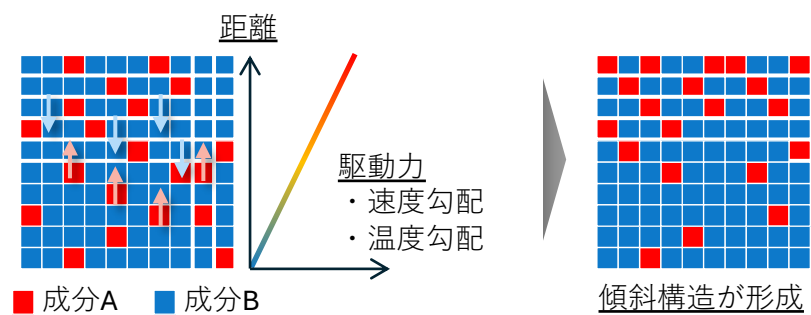


図 1.7 濃度傾斜構造の概略図

総じて、成形加工方法の選択は単に製品の形状を決定するだけでなく、分子配向・結晶化度・厚み・相構造形成といった内部構造を通じて、光学特性や力学特性などの機能に決定的な影響を与える。

### 1.3 本研究の目的

本研究の目的は、PC をベースにコポリエステル (CPE) を添加した透明性ブレンドにおける相溶性の解明と物性制御、および PC をベースに PMMA を添加した相溶性ブレンドにおける傾斜構造の形成メカニズムの探究を通じて、相溶性ポリマーブレンドを基盤に透明性と力学特性を両立させながら、新たな機能制御手法を提示することである。

まず、本章では透明性高分子の材料設計における課題を整理し、ポリマーブレンドが単一材料の限界を克服する有効な手段であることを示した。特に、光散乱の抑制や耐衝撃性・耐傷付性のバランスには相溶性の確保が不可欠であり、熱力学的相溶性の理論的背景を踏まえて研究課題を位置づけた。さらに、成形加工過程においては温度勾配やせん断流動の存在によって分子配向、結晶化度、さらには組成勾配など多様な構造が誘起され、それが光学特性や機械的特性の発現に直結することを提示した。

第2章ではPCとCPEからなる透明性フィルムを対象とし、ブレンド比に応じた熱的特性や力学特性、粘弾性特性を評価する。その結果、PC/CPE系は広い組成領域で相溶性を示す新たなポリマーブレンドであり、光散乱のない透明フィルムを形成すること、さらにヤング率、降伏応力、破断ひずみといった力学特性をブレンド比のみで精密に制御できることを明らかにする。

第3章ではPCとPMMAからなる相溶性ブレンドを対象とし、温度勾配下における分子量依存の偏析挙動を利用して、ブレンド内部に濃度傾斜構造を形成する新規な手法を提案する。これにより、相分離を伴わずに組成勾配を導入できること、偏析によって表面硬度などの局所物性を改質できることを示す。

第4章では、第2章で基礎物性を明らかにしたPC/CPEブレンドを対象とし、第3章で確立した温度勾配プロセスを適用することで、化学構造および特異的相互作用が濃度傾斜構造の形成に及ぼす影響を評価する。その結果、PC/CPEブレンドでは成分間の強い引力的相互作用が濃度傾斜の形成を抑制する支配因子となることを見出し、温

度勾配による機能化において分子間相互作用の制御が極めて重要であることを明らかにする。

以上、本研究は、

- (1) PC/CPE ブレンドにおける相溶性と物性制御
- (2) PC/PMMA ブレンドにおける温度勾配を駆動力とした濃度傾斜構造形成
- (3) 濃度傾斜構造が形成されないポリマーブレンドの例とその機序解明

というアプローチを通じて、PC をベースとした相溶性ポリマーブレンドの透明性・力学特性・機能性を自在に設計するための新しい知見を提供する。本論文は、透明性高分子材料における「相溶性確保」「ブレンド比制御」「温度勾配利用による傾斜機能化」という設計指針を体系的に提示し、光学部材や耐傷付き性透明カバー材などへの応用展開に寄与することを目的とする。



## 第1章 引用文献

- [1] Grigo, U.; Kircher, K.; Muller, P. R. Polycarbonate. In *Engineering thermoplastics*; Bottenbruch, L., Ed.; Hanser: Munich, 1996; Chap. 3.
- [2] Legrand, D.G.; Bendler, J.T. *Handbook of polycarbonate: Science and technology*, Marcel Dekker: New York, 2000.
- [3] Stuart, B.H. Scratch friction studies of polycarbonate. *Wear* 1997, **209**, 121-128.
- [4] Kyriacos, D. Polycarbonates. In *Brydson's plastics materials*, 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chap. 17.
- [5] Fujimoto, K.; Tang, Z.; Shinoda, W.; Okazaki, S. All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. I: Molecular mechanisms of brittleness of PMMA and ductility of PC. *Polymer* 2019, **178**, 121570.
- [6] Kim, W. N.; Burns, C. M. Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers. *Macromolecules* 1987, **20**, 1876-1882.
- [7] Kyu, T.; Saldanha, J. M. Phase separation by spinodal decomposition in polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* 1988, **21**, 1021-1026.
- [8] Butzbach, G. D.; Wendorff, J. H. Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: The role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization. *Polymer* 1991, **32**, 1155-1159.
- [9] Asano, A.; Takegoshi, K.; Hikichi, K. Solid-state NMR study of miscibility and phase separation of polymer blend: Polycarbonate/poly(methyl methacrylate). *Polym. J.* 1992, **24**, 555-562.
- [10] Sako, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate. *Polym. J.* 2015, **47**, 576-579.
- [11] Moonprasith, N.; Date, J.; Sako, T.; Kida, T.; Hiraoka, T.; Yamaguchi, M. Segregation behavior of miscible PC/PMMA blends during injection molding. *Materials* 2022, **15**, 2994.
- [12] Utracki, L. A. *Commercial polymer blends*; Chapman & Hall: London, 1998.
- [13] Balakrishnan, S.; Neelakantan, N. R.; Saheb, D. N.; Jog, J. P. Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS. *Polymer* 1998, **39**, 5765-5771.
- [14] Greco, R.; Sorrentino, A. Polycarbonate/ABS blends: A literature review. *Adv. Polym. Technol.* 1994, **13**, 249-258.
- [15] Wildes, G.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Fracture characterization of PC/ABS blends: Effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration. *Polymer* 1999, **40**, 7089-7107.
- [16] Hashima, K.; Nishitsuji, S.; Inoue, T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. *Polymer* 2010, **51**, 3934-3939.

- [17] Hentari, F.; Barhoumi, N.; Khlifi, K. Characterization of the surface properties and adhesion behavior of electroplated PC/ABS using nano-indentation and scratch tests. *J. Adh. Sci. Technol.* 2022, **37**, 1724-1735.
- [18] Nassar, T. R.; Paul, D. R.; Barlow, J. W. Polyester-polycarbonate blends. II. Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, **23**, 85-99.
- [19] Suzuki, T.; Nakagawa, T.; Saito, H.; Inoue, T.; Watanabe, H. Miscibility and transesterification in bisphenol A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer* 1989, **30**, 1287-1297.
- [20] Ignatov, V. N.; Carraro, C.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, M.; Fiorini, M. PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 50/50 blends. *Polymer* 1997, **38**, 195-200.
- [21] Wiwattanankul, R.; Hachiya, Y.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Selective localization of carbon nanotubes in PC/PET blends. *Polym. Comp.* 2017, **38**, 1103-1111.
- [22] Sehanobish, K. *Engineering Plastics and Plastic Composites in Automotive Applications*; SAE International: Warrendale, PA, 2009.
- [23] Huggins, M. L. Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* 1941, **9**, 440.
- [24] Flory, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* 1942, **10**, 51-61.
- [25] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [26] Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. Hydrogen bonded polymer blends. *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 1-59.
- [27] Painter, P. C.; Park, Y.; Coleman, M. M. Hydrogen bonding in polymer blends. 2. Theory. *Macromolecules* 1988, **21**, 66-72.
- [28] Painter, P. C.; Park, Y.; Coleman, M. M. Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 1. The application of association models. *Macromolecules* 1989, **22**, 570-579.
- [29] Painter, P. C.; Park, Y.; Coleman, M. M. Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 2. Phase behavior. *Macromolecules* 1989, **22**, 580-585.
- [30] Tambasco, M.; Lipson, J. E. G.; Higgins, J. S. Blend miscibility and the Flory-Huggins interaction parameter: A critical examination. *Macromolecules* 2006, **39**, 4860-4868.
- [31] Kim, L. U.; Jeon, M. Y.; Kim, C. K. Thermodynamic analysis of the UCST-type phase behavior of polycarbonate blends with poly(ethylene-co-1,4-dimethylcyclohexane terephthalate) copolyesters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, **46**, 6049-6052.
- [32] Koizumi, S. UCST behavior observed for a binary polymer mixture of polystyrene/poly(vinyl methyl ether) (PS/PVME) with a PS-rich asymmetric composition as a result of dynamic asymmetry, imbalanced local stress, viscoelastic phase separation, and pinning by vitrification. *Soft Matter* 2011, **7**, 3984-3993.

- [33] Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Role of slow phase separation in assessing the equilibrium phase behaviour of PC/PMMA blends. *Polymer* 1991, **32**, 272-278.
- [34] Yamaguchi, M.; Nakamura, K.; Kimura, T.; Moonprasith, N.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Narita, T.; Hiraoka, T. Complicated structure change during capillary extrusion of binary blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate). *Materials* 2022, **15**, 2783.
- [35] Ougizawa, T.; Inoue, T. UCST and LCST behavior in polymer blends and its thermodynamic interpretation. *Polym. J.* 1986, **18**, 521-527.
- [36] 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会, プラスチック技術協会 (編) プラスチック読本, 第 21 版; プラスチックス・エージ: 2015.
- [37] Baird, D. G.; Collias, D. I. *Polymer Processing: Principles and Design*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2014.
- [38] Osswald, T. A.; Turng, L. S.; Gramann, P. J. *Injection Molding Handbook*; Hanser Publishers: Munich, 2008.
- [39] Wu, J.-P.; White, J. L. Study of birefringence character of injection- and compression-molded polycarbonate and its interpretation. *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 652-660.
- [40] Lu, B.; Zhang, H.; Maazouz, A.; Lamnawar, K. Interfacial phenomena in multi-micro/nanolayered polymer coextrusion: A review of fundamental and engineering aspects. *Polymers* 2021, **13**, 417.
- [41] Kantz, M. R.; Newman, H. D., Jr.; Stigale, F. H. The skin-core morphology and structure-property relationships in injection-molded polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, **16**, 1249-1260.
- [42] Yamaguchi, M.; Irie, Y.; Phulkard, P.; Hagihara, H.; Hirayama, S.; Sasaki, S. Plywood-like structure of injection-moulded polypropylene. *Polymer* 2010, **51**, 5983-5989.
- [43] Shi, C.; Tang, Y.; Zhang, J.; Lu, Y.; Men, Y. Formation and distribution of the mesophase in ultrasonic micro-injection-molded ethylene vinyl alcohol copolymer. *Polymer* 2025, **327**, 128388.
- [44] Liu, Y.-X.; Chen, E.-Q. Polymer crystallization of ultrathin films on solid substrates. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 1011-1037.
- [45] Lin, Y.; Bilotti, E.; Bastiaansen, C. W. M.; Peijs, T. Transparent semi-crystalline polymeric materials and their nanocomposites: A review. *Polym. Eng. Sci.* 2020, **60**, 2351-2376.

## 第2章 PC とコポリエステルを含む相溶性ポリマーブレンドの構造と物性

### 2.1 緒言

第1章では、透明性高分子における相溶性の理論枠組みだけでなく、成形加工が誘起する相構造に与える影響を整理し、本研究の目的を位置づけた。本章では、その前提のもと、ビスフェノール A 由来のポリカーボネート (PC) とコポリエステル

(CPE) からなる新規の透明性ブレンドを対象に、組成に応じた光学特性や形態観察、固体および溶融粘弾性測定による相溶性、引張特性を体系的に評価した。

ビスフェノール A を、カーボネート結合を介して重合したポリカーボネート (PC) は、優れた耐衝撃性や透明性、耐熱性を有することから、商業的に最も普及した透明性プラスチックの一つである[1-3]。しかしながら、PC は高いガラス転移温度  $T_g$  に起因する流動性の低さや、表面硬度の低さといった欠点を有する。そのため、工業的には PC はしばしばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS) [4-7]、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体 (MBS) [4-5]、ポリ乳酸 (PLA) [4, 8-10]、ポリプロピレン (PP) [4, 11, 12] など他のポリマーとブレンドされる。しかし、これらのポリマーブレンドは常に相分離によって透明性を失うことになる。低分子量のポリメタクリル酸メチル (PMMA) が PC と相溶し、流動性を付与しつつ耐傷付性を向上させることは知られているが[13-16]、ブレンドは高温、すなわち下限臨界共溶温度 (LCST) を超える条件や高圧下では相分離を示す[17]。一旦相分離が起こると、大きな屈折率差によりブレンドは不透明になる。さらに、PC の最も魅力的な特性の一つである力学的靱性は、PMMA 含有量の増加に伴って低下する。これは、低分子量 PMMA が PC のからみ合い密度を低下させるためである。

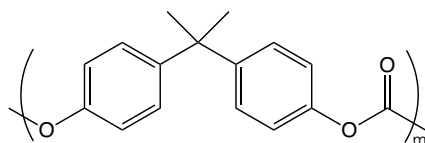
流動性を改善するもう一つの方法は (コ) ポリエステル (CPE) とのブレンドである。PC はポリエチレンテレフタレート (PET) を含むほとんどの полиэステルと相溶しないことが知られているが[18]、Nassar らは PET に富むブレンドが相溶することを

報告している[19]。しかし多くの場合、PC とポリエステルブレンドは相分離構造に由来する光散乱によって不透明となる。このため、透明性を改善するためにグリシジル化合物が反応性相容化剤として添加されてきた[20-22]。しかしながら、このような反応性ブレンドは局所的な過剰反応によって「フィッシュアイ」と呼ばれる光学的に不均一な粒子がしばしば生成するため、フィルム用途への適用が難しい。スズ化合物を触媒として添加することで促進されるエステル交換反応[23-25]も透明なブレンドフィルムの調製に用いられてきた。エステル交換反応はホスファイト化合物を添加することで抑制できるものの、反応後の分子量は一般的に非常に低く、靱性の著しい低下が避けられない。

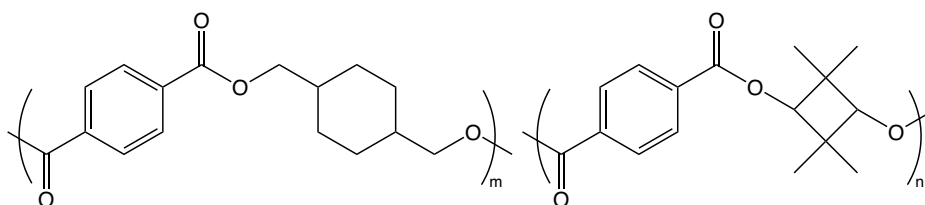
一方で、ポリ（1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）やポリ（1,4-シクロヘキサンジメチレン-テレフタレート-イソフタレート）は、反応性ブレンドを用いなくても PC と相溶することが見出されている[26]。さらに、PC とポリ（エチレン-1,4-ジメチルシクロヘキサントテレフタレート）のブレンドは上限臨界共溶温度（UCST）型の相図を持つことが報告されている[27]。これらの研究例は系内で化学反応を必要としない点で注目すべきものであり、工業的な応用が容易である。近年では、Eastman Chemical Company からトライタン™ という新しい構造の CPE が市販されている[28]。この材料は良好な流動性と耐衝撃性を示し、さらに PC には及ばないものの比較的優れた耐熱性を有する。このコポリエステルは従前の CPE 同様にシクロヘキサンジメタノール残基を多量に含むため、PC と相溶する可能性がある。

本章では、PC とポリ（1,4-シクロヘキサンジメタノール-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール-テレフタレート）の二成分ブレンドにおける相溶性を様々なブレンド比で調査した。また、相溶性に対しては PC の分子量の影響も調査した。さらに、フィルムの透明性や粘弾性特性、力学特性についても検討を行った。

近年、機能性ポリマーフィルム分野において数多くの研究が報告されている[29-33]。本章の成果が将来、それらの一つへと発展することを期待する。



ビスフェノール A ポリカーボネート : PC



(1,4-シクロヘキサンジメタノール-2,2,4,4-

テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール-テレフタレート) : CPE

図 2.1 PC および CPE の化学構造

CPE の構造は  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定から同定

## 2.2 実験

### 2.2.1 材料

分子量の異なるビスフェノール A ポリカーボネート (PC-M、PC-H) およびポリ (1,4-シクロヘキサンジメタノール-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール-テレフタレート) (CPE) は市販の試料を用いた。これらの材料のメーカーや数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、Z 平均分子量  $M_z$ 、密度を表 2.1 に、CPE のモノマー組成に関する詳細を表 2.2 に示した。第 3 章で使用した、分子量が非常に低い PC-L との混同を避けるため、本章における低分子量体は PC-M と呼称する。PC-M および PC-H に共通の事象を述べる場合、あるいは一般論としてのポリカーボネートを指し示す場合においては PC と記す。

表 2.1 PC および CPE の詳細

| 試料   | グレード<br>メーカー                                            | $M_n$             | $M_w$             | $M_z$             | $M_w/M_n$ | 密度<br>( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) |
|------|---------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------------------------------------|
| PC-M | Iupilon <sup>TM</sup> S3000<br>三菱エンジニアリングプラスチックス        | $1.7 \times 10^4$ | $4.4 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^4$ | 2.1       | 1190                                    |
| PC-H | Iupilon <sup>TM</sup> E2000<br>三菱エンジニアリングプラスチックス        | $2.3 \times 10^4$ | $5.5 \times 10^4$ | $8.4 \times 10^4$ | 2.1       | 1190                                    |
| CPE  | Tritan <sup>TM</sup> TX1001<br>Eastman Chemical Company | $2.5 \times 10^4$ | $6.9 \times 10^4$ | $1.7 \times 10^5$ | 2.1       | 1182                                    |

PC-M および PC-H、CPE の数平均分子量  $M_n$  および重量平均分子量  $M_w$ 、Z 平均分子量  $M_z$  は、標準試料にポリスチレンを、移動相溶媒にクロロホルムを、カラムに K806M および K802 (それぞれ Shodex) 使用したサイズ排除クロマトグラフィー (Prominence, 島津製作所) により測定した。

CPE のモノマー組成は、CPE をヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた後、<sup>13</sup>C-核磁気共鳴測定（AVANCEIIIHD400MHz, ブルカー・ジャパン）により決定した。純粋な PC-M および PC-H、CPE の密度はアルキメデス法（AUX220, 島津製作所）により測定した。20°C における空気中および水中の重量を測定し、その重量差から密度を算出した。

表 2.2 CPE のモノマー組成

| モノマー残基の種類                     | 含有比率<br>(mol%) |
|-------------------------------|----------------|
| テレフタル酸                        | 52.8           |
| 1,4-シクロヘキサンジメタノール             | 36.7           |
| 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール | 10.5           |

## 2.2.2 サンプル調製

材料は 80°C で 4 時間の真空乾燥を行った後、インターナルミキサー（HAAKE PolyLab OS, Thermo Fisher Scientific）を用いて熔融ブレンドを行った。熔融ブレンドは、260°C でローター回転速度は 100 rpm、時間は 3 分間とした。CPE の重量分率は 0、10、20、50、80、90、および 100 wt%とした。以降、このブレンドを PC-M/CPE または PC-H/CPE と表し、続く括弧（ ）内に両ポリマーの重量分率を示した。

得られた組成物は、再度 80°C で 4 時間の真空乾燥を行った後、圧縮成形機（MH10, 井元製作所）を用いてさまざまな厚さのフィルムに成形した。材料はまず 260°C にて 4 分間予熱し、その後 10 MPa の圧力を 30 秒間加えた。その後、成形物を 25°C で急冷した。



### 2.2.3 測定

#### 光線透過率

透明性は、厚さ 80  $\mu\text{m}$  の PC および CPE、PC-M/CPE ブレンドのフィルムを用い、紫外・可視分光光度計（UV-2700, 島津製作所）により評価した。25°C において 300 nm から 800 nm の範囲の光線透過率を測定した。

#### 屈折率

25°C における、PC および CPE、PC-M/CPE ブレンドの屈折率の波長分散は厚さ 80  $\mu\text{m}$  のフィルムを用い、アッペ屈折率計（DR-M2, アタゴ）により評価した。接触液には 1-ブロモナフタレン（屈折率  $n_{\text{D}, 20^\circ\text{C}} = 1.66$ , 東京化成工業）を使用した。

#### 形態観察

ブレンド内の相分離構造の有無の観察は、四酸化ルテニウムによる染色を施した PC-M/CPE（80/20）および PC-M/CPE（50/50）、PC-M/CPE（20/80）の厚さ 80 nm の超薄切片を用い、透過型電子顕微鏡（TEM; S-4800 Type II, 日立製作所）により加速電圧 30 kV で観察を行った。

#### 固体状態における動的引張弾性率の温度依存性

固体状態における動的引張弾性率の温度依存性は、動的粘弾性測定機（RSA-G2, TA Instruments）により測定した。窒素雰囲気下で周波数は 10 Hz、温度範囲は -150°C から 200°C、昇温速度は 3°C min<sup>-1</sup> とした。試料は圧縮成形フィルムから切り出した幅 3 mm、厚さ 600  $\mu\text{m}$  の矩形片を用いた。チャック間距離は 20 mm とした。再現性が良好であったため、各サンプルについて測定は 1 回のみ行った。

### 熔融状態における動的せん断弾性率の角周波数依存性

熔融状態における動的せん断弾性率の角周波数依存性は、コーン・プレート型レオメーター（MCR301, Anton Paar）を用いた。周波数範囲は  $0.1 \text{ rad s}^{-1}$  から  $628 \text{ rad s}^{-1}$  で、窒素雰囲気下で  $200^{\circ}\text{C}$  および  $230^{\circ}\text{C}$ 、 $250^{\circ}\text{C}$ 、 $280^{\circ}\text{C}$ 、 $310^{\circ}\text{C}$  の各温度を測定した。直径 25 mm、角度  $2^{\circ}$  のコーンを使用した。

### 引張物性

引張試験は、万能試験機（オートグラフ AG-X, 島津製作所）を用い、 $25^{\circ}\text{C}$  において行った。試験片は、圧縮成形により得られた PC-M/CPE ブレンドのシートから、JIS K 7162 に規定された 1BA 型（厚さ 2 mm, 平行部の幅 5mm, 平行部の長さ 30 mm）のダンベル形状に切り出した。初期チャック間距離は 60 mm とし、クロスヘッド速度  $50 \text{ mm min}^{-1}$  で実施した。各ポリマーブレンドで試験を 3 回行い、その平均値を評価した。

### 分子量分布測定

熔融ブレンド後の PC-M/CPE、PC-H/CPE ブレンドの分子量は〈2.2.1 材料〉に記した測定と同じ手順により測定し、 $M_w/M_n$  を評価した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 光学特性

図 2.2 は、純粋な PC-M および CPE、PC-M/CPE (50/50) ブレンドの各フィルムの屈折率  $n$  を波長  $\lambda$  の関数として示している。PC-M は、既報のとおり高い屈折率を示した [34-35]。さらに、CPE も高い値を示したが、これは酸成分として分子鎖中に含まれるテレフタル酸残基に起因すると考えられる。しかしながら、PC-M と CPE の屈折率には広い波長範囲において依然として差が大きい。この屈折率差により、PC-M/CPE ブレンド中に相分離が生じた場合、フィルムは不透明になるはずである [34]。PC-M/CPE (50/50) ブレンドの屈折率は、PC-M および CPE の配合比率に依存した値を示した。2.3.3 で述べるように、このブレンドは固体状態で相溶性を示したことから、屈折率は加成性を示したと考えられる。

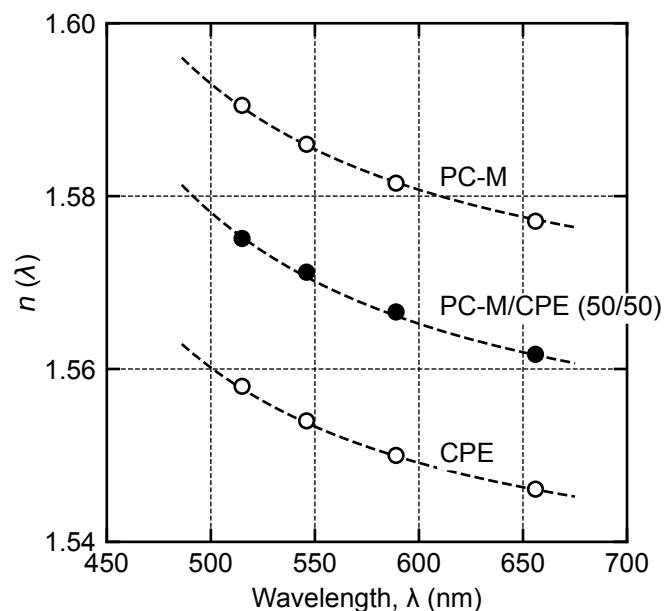


図 2.2 PC-M および CPE、PC-M/CPE ブレンドの屈折率  $n$  の波長分散

(●) 測定値 (—) Sellmeier 式によるフィッティング曲線

屈折率の波長分散は、一般的に Sellmeier 式 (2.1) によって表される[36]。

$$n(\lambda) = C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2 - \lambda_{ab}^2} \quad (2.1)$$

ここで、 $\lambda_{ab}$  は紫外領域における強い振動吸収ピークの波長を表し、 $C_1$  および  $C_2$  は Sellmeier 係数である。図中の線は式 (2.1) に基づいて計算した値を示している。実験データから、PC-M と CPE はいずれも類似した屈折率の波長分散を示すことが明らかとなった。この結果は、吸収ピークがほぼ同じ波長に位置していることを示している[37]。式 (2.1) を用いたフィッティング曲線に基づくと、そのピークは 290 nm 付近に位置している。

図 2.3 に厚さ 80  $\mu\text{m}$  の PC-M/CPE ブレンドの各フィルムの光線透過率および外観を示す。589 nm において、純粋な PC-M と CPE の光透過率はそれぞれ約 88% と 90% であった。両ポリマーは光散乱や光吸収をほとんど示さないため、透過率は主として以下の式 (2.2) で与えられる表面反射によって決定される[38]。

$$R_{\text{ref}} = \left( \frac{n_{\text{film}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{film}} + n_{\text{air}}} \right)^2 \quad (2.2)$$

ここで、 $R_{\text{ref}}$  は反射率を、 $n_{\text{film}}$  および  $n_{\text{air}}$  はそれぞれフィルムおよび空気 ( $\approx 1$ ) の屈折率を表す。CPE の光透過率がやや高い値を示したのは、PC-M に比べ反射率が低いためであると考えられる。

さらに、フィルムの外観を見てわかる通り、この PC-M/CPE ブレンドは透明であった。光線透過率は純粋な PC-M フィルムと CPE フィルムの中間の値を示した。前述の

とおり、PC-M と CPE の屈折率差は相分離が生じた際に光散乱を引き起こす[34]。したがって、これらの結果はブレンドが相溶状態にあることを示唆している。また、図から、すべてのフィルムにおいて光透過率が 350 nm 付近で大きく減少することも分かった。PC-M と CPE の  $\lambda_{ab}$  がほぼ同じであるため、合理的な結果であると言える。

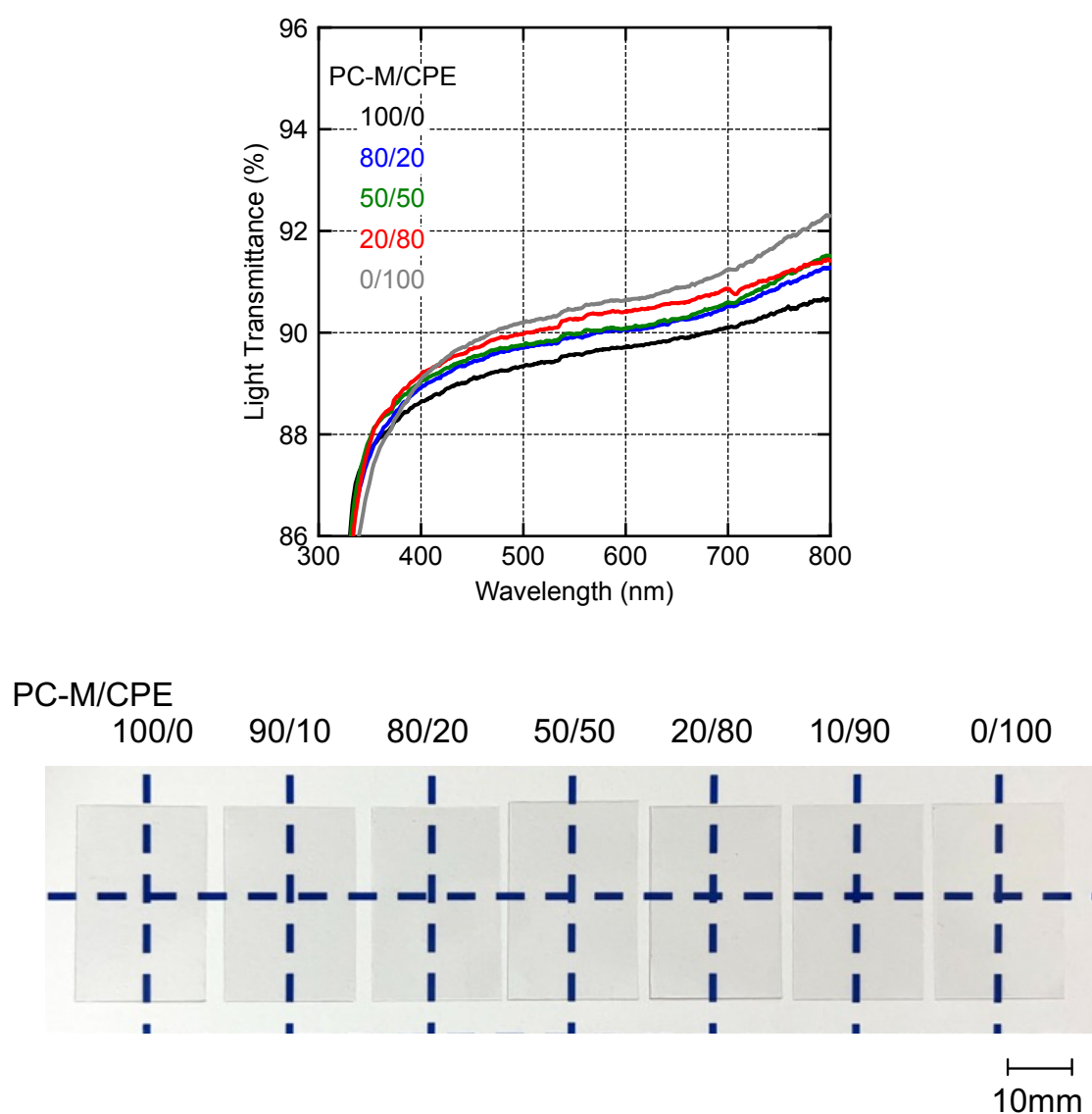


図 2.3 PC-M/CPE ブレンドの光線透過率の波長依存性およびフィルムの外観

### 2.3.2 形態観察

図 2.4 に PC-M/CPE ブレンドの TEM 像を示す。左列は 25,000 倍、右列は 100,000 倍の観察像である。観察前に試料は四酸化ルテニウムにより染色を行った。観察の結果、PC-M/CPE (80/20) および (50/50)、(20/80) いずれのブレンドにおいても、数十 nm 至るまで明確な相分離構造は確認されなかった。しかしながら、こうした観察は染色状態に大きく影響されるため、この観察像のみから相溶性を断定することはできない。したがって、固体および熔融状態の線形粘弾性特性により、さらに相溶性を調査することとした。

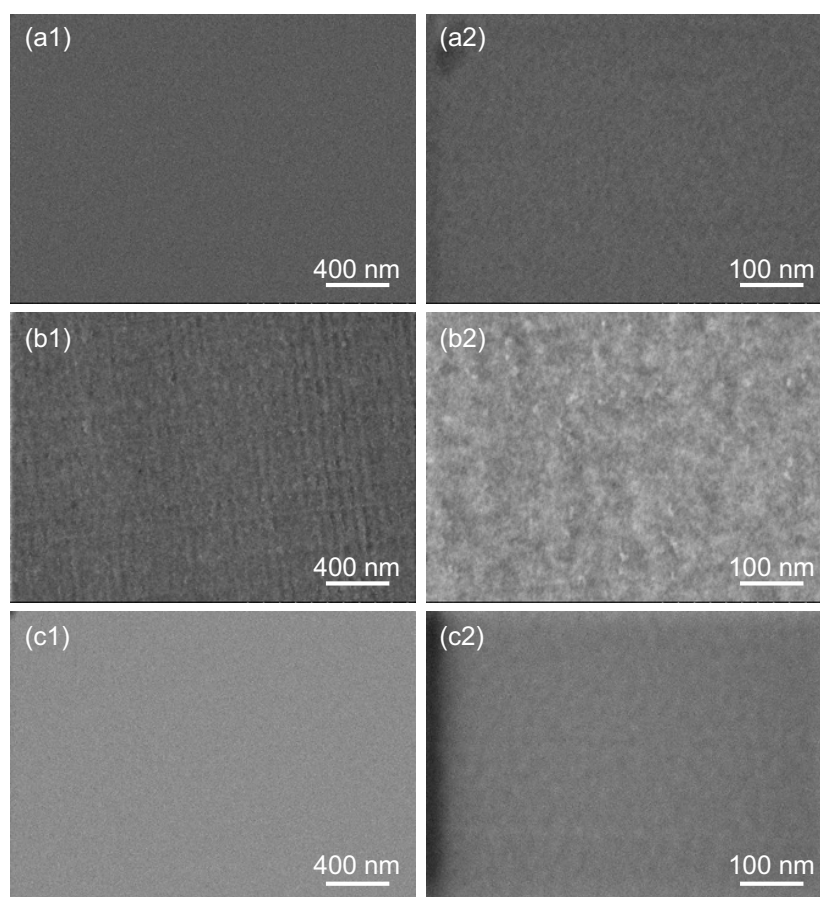


図 2.4 PC-M/CPE ブレンドの TEM 像 (RuO<sub>4</sub> 染色後)

(a1, a2) 80/20 wt%    (b1, b2) 50/50 wt%    (c1, c2) 20/80 wt%  
左列 : 25,000 倍    右列 : 100,000 倍

### 2.3.3 固体状態における粘弾性特性

図 2.5 は、PC-M/CPE および PC-H/CPE ブレンドそれぞれの 10 Hz における引張貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  の温度依存性を示している。PC の分子量に関わらず、すべてのフィルムは非晶性ポリマーに典型的な粘弾性挙動を示した。

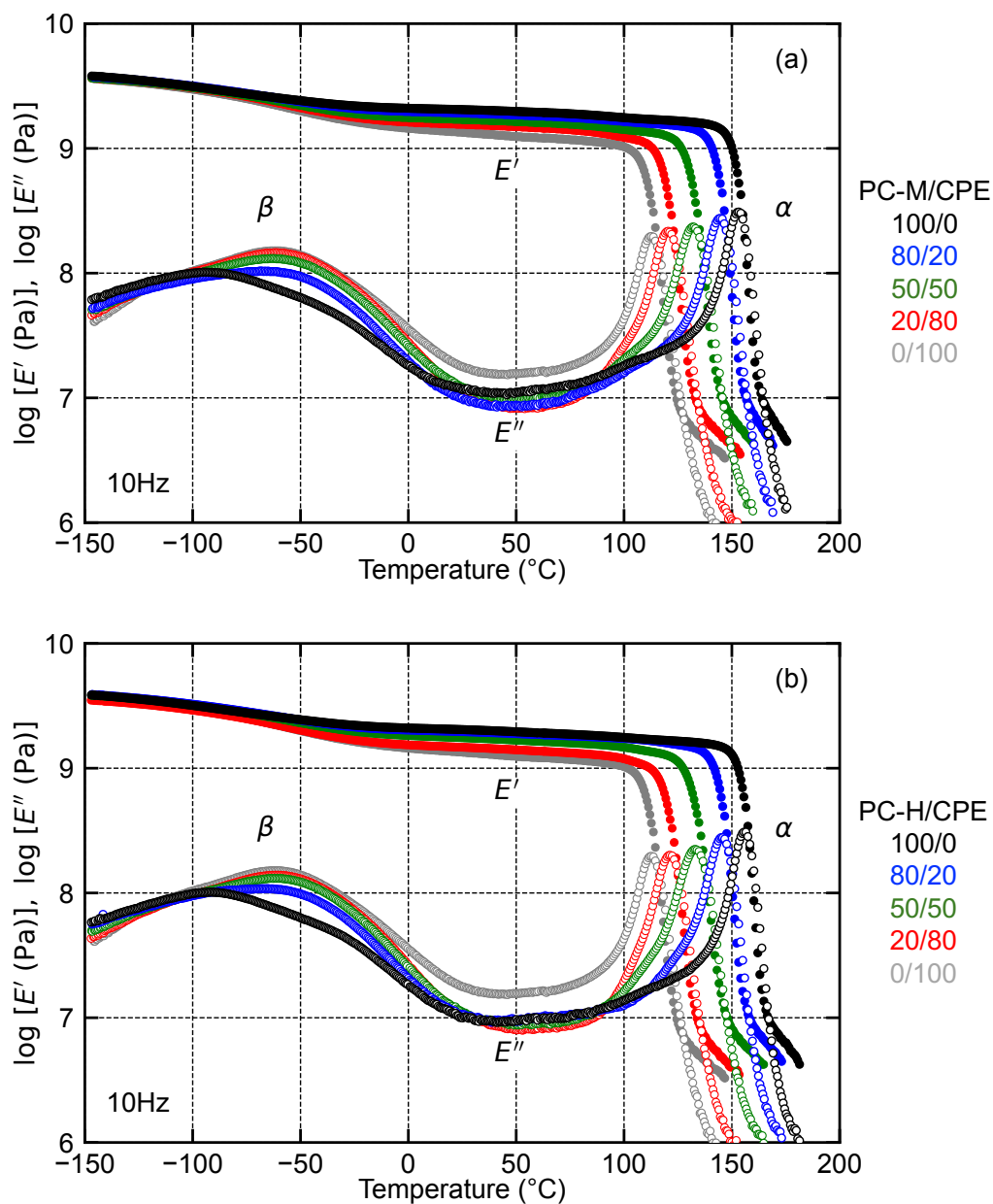


図 2.5 引張貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  の温度依存性

(a) PC-M/CPE ブレンド (b) PC-H/CPE ブレンド

昇温速度  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 10 Hz

図に示すように、 $E'$ は-150°C から 25°C の範囲において、局所運動に起因する  $\beta$  緩和領域でわずかに低下した [39-43]。この緩和は PC においては  $\gamma$  緩和とも呼ばれることがある。それに対応して、 $E''$ は広い温度域にピークを示し、 $\beta$  緩和として現れた。純粋な CPE の  $\beta$  緩和ピーク温度はおよそ -60°C であったのに対し、PC-M のピーク温度は約 -90°C であった。興味深いことに、PC-M に富むブレンド、すなわち PC-M/CPE (80/20) のピーク温度は純粋な CPE とほぼ同じであったが、ピーク高さは低かった。 $\beta$  緩和における  $E''$  のピーク面積、すなわち緩和強度は、CPE 含有量の増加とともに大きくなった。緩和強度が大きいことから、CPE 含有量の増加に伴い  $\beta$  緩和付近での弾性率低下が顕著になった。その結果、図 2.6 に示すように、 $\beta$  緩和を超えた領域における  $E'$  の値は CPE 含有量の増加とともに減少した。室温 (25°C) における  $E'$  値は CPE 含有量の増加とともに単調に低下した。この粘弾性挙動は PC-H/CPE ブレンドでも同様であった。

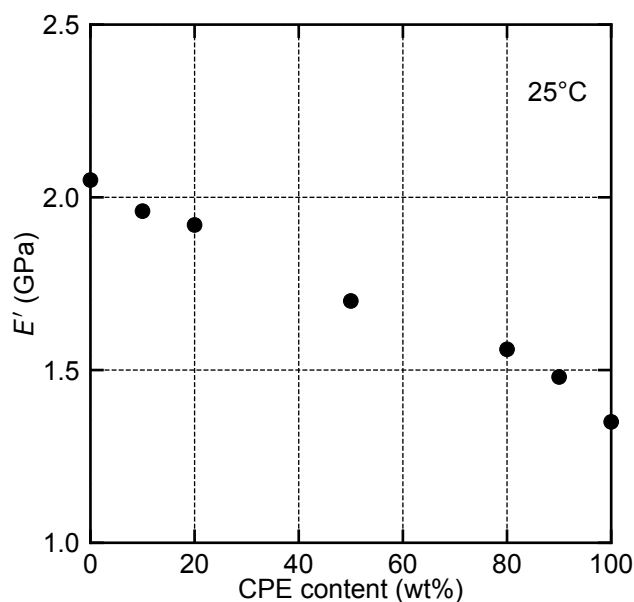


図 2.6 PC-M/CPE ブレンドにおける  $E'$  と CPE 含有量の関係 (25°C)



ガラス-ゴム転移、すなわち  $\alpha$  緩和は、ブレンド比にかかわらず全てのブレンドのフィルムにおいて、 $E''$  の単一で鋭いピークとして明瞭に検出された。 $E''$  ピーク幅に関して、CPE は PC-M および PC-H とほとんど等しいピーク半値幅を示した。図 2.7 に示した通り、PC-M/CPE ブレンドは PC-M あるいは CPE とほとんど等しい半値幅を示した一方で、PC-H/CPE ブレンド、特に (50/50) ブレンドの半値幅は純粋な両ポリマーよりも広がった。ピーク幅は緩和時間の分布を表し、系内で濃度揺らぎが生じると幅が広がることが知られている。したがって、PC-M/CPE ブレンドは、測定した全てのブレンド比において濃度揺らぎに起因する緩和を持つことなく PC-M と CPE が相溶していることを示している。一方で、PC-H/CPE ブレンドは僅かながら濃度揺らぎが生じている。

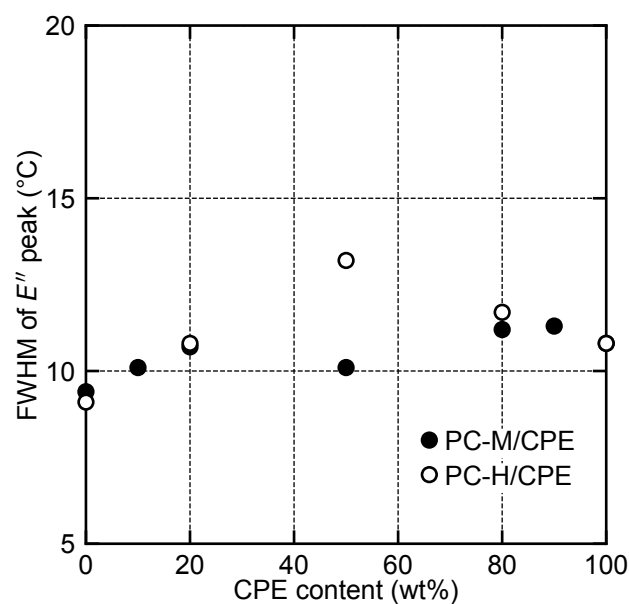


図 2.7  $E''$  ピークの半値幅と CPE 含有量の関係

ガラス-ゴム転移領域の高温側では  $E'$  曲線の傾きが減少した。例えば、PC-M は約 165°C 付近で  $E'$  の傾きが変化し、CPE も 130°C で同様の傾向を示した。これは、転移

領域の後に検出されるゴム状領域と考えられる。ゴム状領域における最低温度における弾性率  $E_c$  ( $=E'=E''$  となる弾性率とした) は、PC-M は 9.2 MPa、CPE は 7.5 MPa、PC-M/CPE (50/50) ブレンドは 9.9 MPa であった。PC のからみ合い点間分子量  $M_e$  は 1330-1780 と報告されており[44, 45]、この小さな  $M_e$  は高いゴム状平坦弾性率  $G_N^0$  をもたらす。PET もまた低い  $M_e$  (1170-1450) を示すことが知られている[44, 45]。CPE はテレフタル酸残基を含むものの、ジオール成分によって PC と比べて高い  $M_e$  を示すと考えられ、これが  $E_c$  の低下に繋がっていると考えられる。実際、Asai らは 1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含むポリエステルが高い  $M_e$  を示すことを明らかにしている [46]。PC-M/CPE ブレンドの  $E_c$  は、CPE 比率が増えてもほとんど変化せず PC-M と同等の弾性率を示し、PC-M/CPE ブレンドは純粋な PC と同程度の  $M_e$  を持つことが示唆される。

図 2.8 に、 $\alpha$  緩和のピーク温度をガラス転移温度  $T_g$  として割り当て、CPE 含有量との関係を示した。

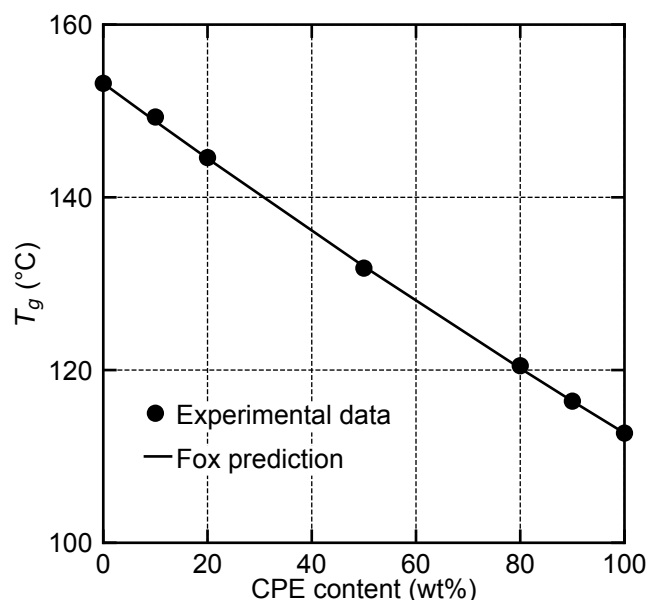


図 2.8 PC-M/CPE ブレンドの  $T_g$  と CPE 含有量の関係

(●) 測定値 (—) Fox 式による予測値

図中の線は Fox 式 (2.3) [47]による計算値を示している。Fox 式は、ブレンド中の各成分が分子レベルで均一に混合していることを前提として導出された経験式であり、単一の  $T_g$  が観測される相溶性ポリマーブレンドにおいては良好な近似を得られる。したがって、実験的に得られた  $T_g$  が Fox 式から算出される値と一致するかどうかは、ブレンド系の相溶性を評価するうえで重要な指標となる。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g-1}} + \frac{w_2}{T_{g-2}} \quad (2.3)$$

ここで、 $w_i$  と  $T_{g-i}$  はそれぞれ  $i$  成分の重量分率およびガラス転移温度を表す。ブレンドの実験値が予測値と精度よく一致していることが明らかである。言い換えれば、ブレンドの  $T_g$  はブレンド比によって制御できるといえる。PC-H/CPE ブレンドにおいても同様に Fox 式による予測値と良好に一致したことから、 $E''$  のピーク幅が僅かに広がったことにみられたように濃度揺らぎは起きているが、相溶性は維持しているといえる。

表 2.3 PC および CPE、PC/CPE ブレンドの固体粘弾性

| 材料               | $E'$ at 25°C<br>(GPa) | $E''$ ピーク<br>(°C) | $E''$ ピーク 半値幅<br>(°C) | $E_c (=E'=E'')$<br>(MPa) |
|------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| PC-M             | 2.0                   | 156.5             | 9.4                   | 9.2                      |
| PC-M/CPE (90/10) | 2.0                   | 149.3             | 10.1                  | 9.1                      |
| PC-M/CPE (80/20) | 1.9                   | 144.6             | 10.7                  | 9.1                      |
| PC-M/CPE (50/50) | 1.7                   | 131.8             | 10.1                  | 9.9                      |
| PC-M/CPE (20/80) | 1.6                   | 120.5             | 11.2                  | 8.9                      |
| PC-M/CPE (10/90) | 1.5                   | 116.4             | 11.3                  | 8.3                      |
| PC-H             | 2.0                   | 156.5             | 9.1                   | 9.7                      |
| PC-H/CPE (80/20) | 2.0                   | 145.1             | 10.8                  | 9.9                      |
| PC-H/CPE (50/50) | 1.8                   | 133.2             | 13.2                  | 10.5                     |
| PC-H/CPE (20/80) | 1.5                   | 121.1             | 11.7                  | 8.0                      |
| CPE              | 1.4                   | 112.7             | 10.8                  | 7.5                      |

#### 2.3.4 熔融状態における粘弾性特性

図 2.9 は、せん断貯蔵弾性率  $G'$  および損失弾性率  $G''$  の角周波数依存性に関する合成曲線を示している。基準温度  $T_i$  は  $250^{\circ}\text{C}$  とした。純粋な CPE の  $G'$  および  $G''$  は、純粋な PC-M よりわずかに高く、PC-H より低い値を持つことが分かった。 $G'$  曲線の低周波数領域における傾きは、PC-M や PC-H、CPE のような純粋ポリマーだけでなく、PC-M/CPE ブレンドおよび PC-H/CPE 両ブレンドにおいても全組成範囲においてもおおよそ 2 であった。

相分離構造を有するポリマーブレンドでは、界面張力や分散粒子の変形回復の寄与が現れることがよく知られている [48, 49]。界面や分散粒子の運動は緩和時間が長い  
ため、一般に低周波数領域において  $G'$  にショルダーが現れる。しかし本研究の結果では、ブレンドの  $G'$  にショルダーは観察されなかった。低周波数領域の  $G'$  は、相分離に起因する長時間緩和に対して非常に敏感である。したがって、この結果は本章で検討した範囲において PC の分子量に依存せず、PC と CPE が熔融状態において相溶することを支持している。

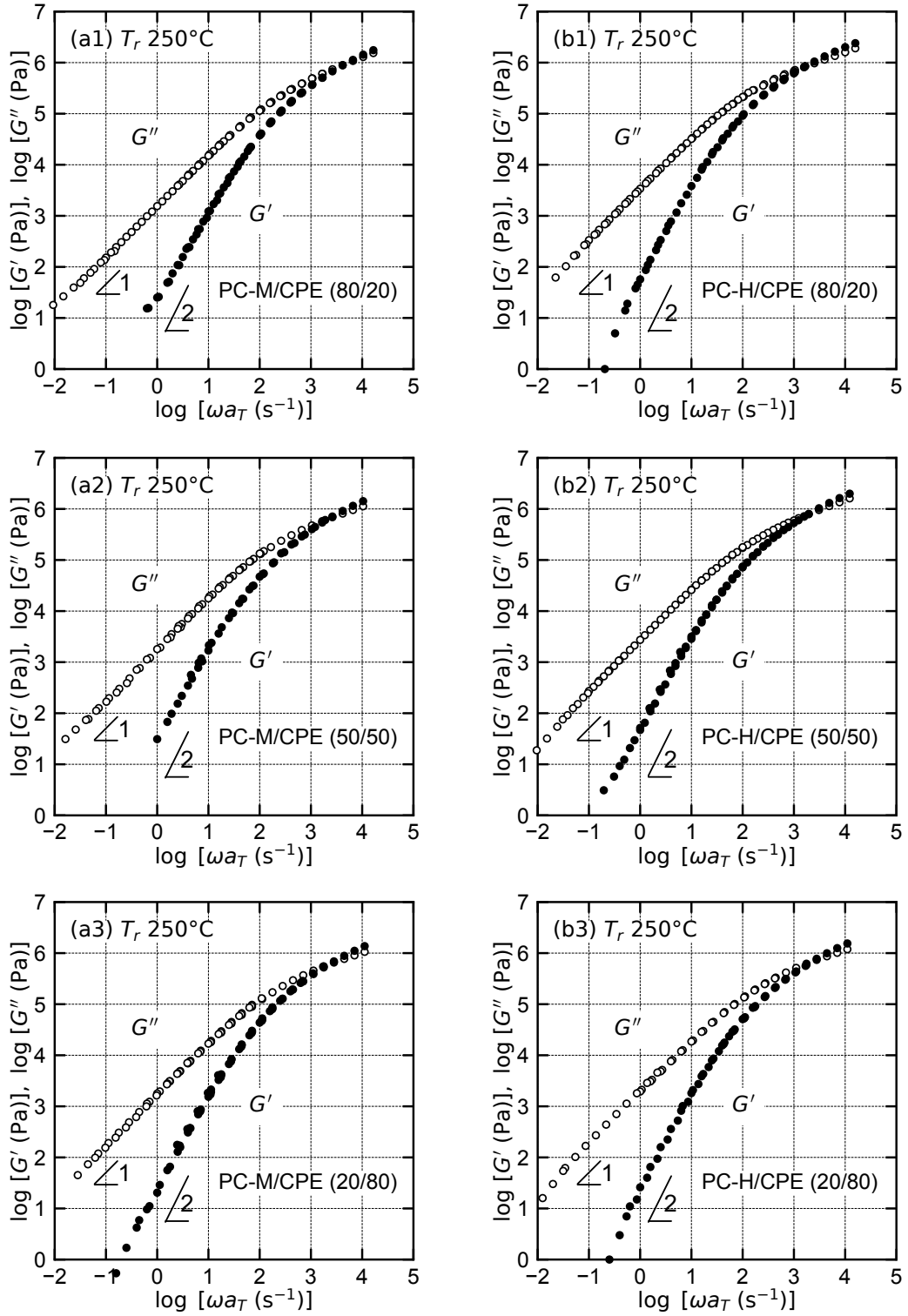


図 2.9 PC/CPE ブレンドの  $G'$  と  $G''$  の角周波数  $\omega a_T$  依存性 (基準温度  $T_r$  250°C)

PC-M/CPE ; (a1) 80/20 (a2) 50/50 (a3) 20/80

PC-H/CPE ; (b1) 80/20 (b2) 50/50 (b3) 20/80

PC と CPE の両材料でレオロジーの終端領域が観測されたため、以下の関係式を用いて、ゼロせん断粘度  $\eta_0$ 、定常状態コンプライアンス  $J_e^0$ 、および二次平均緩和時間  $\tau_w$  を算出し、得られた値を表 2.4 に示した。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (2.4)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''^2} \quad (2.5)$$

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0 \quad (2.6)$$

表 2.4 PC、CPE、および PC/CPE ブレンドの溶融粘弾性

| 材料               | $\eta_0$<br>(Pa s) | $J_e^0$<br>( $10^{-6}$ Pa $^{-1}$ ) | $\tau_w$<br>( $10^{-2}$ s) | $M_w/M_n$<br>( - ) | $G_c$<br>(MPa) | $G_N^0$<br>(MPa) | $E_a$<br>(kJ mol $^{-1}$ ) |
|------------------|--------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------|----------------|------------------|----------------------------|
| PC-M             | 1470               | 5.49                                | 0.81                       | 2.50               | 0.87           | 7.09             | 120                        |
| PC-M/CPE (80/20) | 1490               | 7.90                                | 1.18                       | 2.59               | 0.89           | 7.36             | 115                        |
| PC-M/CPE (50/50) | 1760               | 8.89                                | 1.57                       | 2.59               | 0.71           | 5.91             | 113                        |
| PC-M/CPE (20/80) | 1730               | 7.56                                | 1.31                       | 2.61               | 0.69           | 5.76             | 114                        |
| PC-H             | 5460               | 3.47                                | 1.89                       | 2.68               | 0.99           | 8.38             | 121                        |
| PC-H/CPE (80/20) | 3330               | 4.92                                | 1.64                       | 2.75               | 0.81           | 7.03             | 114                        |
| PC-H/CPE (50/50) | 2700               | 6.40                                | 1.72                       | 2.93               | 0.79           | 7.12             | 116                        |
| PC-H/CPE (20/80) | 1950               | 6.13                                | 1.19                       | 2.93               | 0.59           | 5.29             | 110                        |
| CPE              | 2250               | 6.46                                | 1.45                       | 2.59               | 0.65           | 5.44             | 124                        |

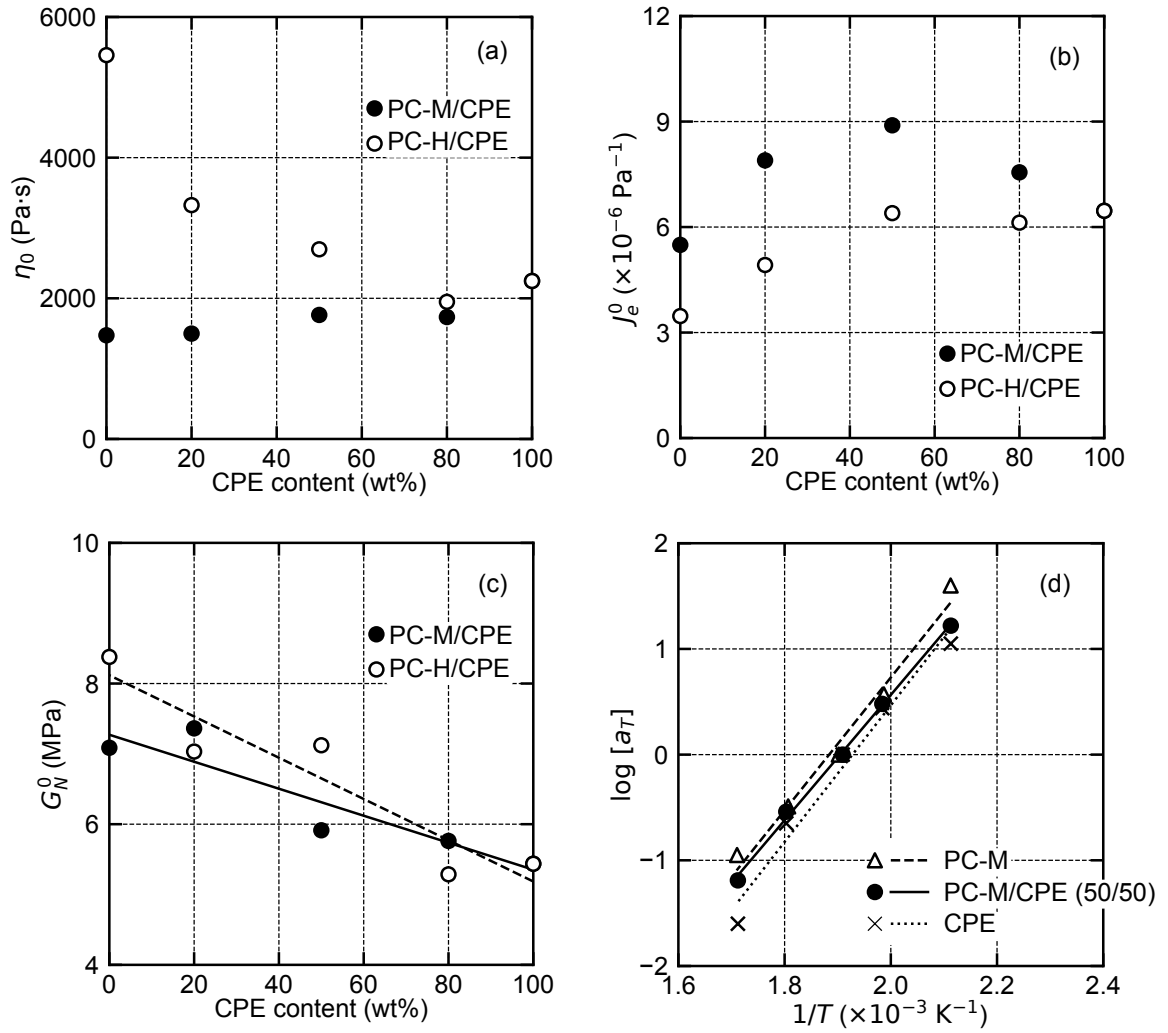


図 2.10 各物性と CPE 含有量との関係およびシフトファクター $a_T$ の温度依存性

(a)  $\eta_0$  と CPE 量の関係      (b)  $J_e^0$  と CPE 量の関係

(c)  $G_N^0$  と CPE 量の関係

実線および破線はそれぞれ最小二乗法による線形近似

: PC-M/CPE  $R^2 = 0.854$ , PC-H/CPE  $R^2 = 0.875$

(d)  $a_T$  の温度依存性 (基準温度  $T_r$  250°C)

実線および破線はそれぞれ最小二乗法による線形近似;

: PC-M  $R^2 = 0.977$ , PC-M/CPE  $R^2 = 0.999$ , CPE  $R^2 = 0.974$



図 2.10 (a) にも示した通り、純粋な PC-M の  $\eta_0$  は CPE よりも小さく、PC-M/CPE ブレンドの  $\eta_0$  は純粋な PC-M および CPE 両ポリマーの中間程度の値で、ブレンド比に依存していた。PC-M/CPE ブレンドの  $J_e^0$  は純粋な PC-M や CPE よりも大きかった。これは、広い緩和時間の分布によって説明できる。

$\eta_0$  や  $J_e$  らのレオロジー特性は緩和スペクトル  $H(\tau)$  により以下のように表される。

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau d \ln \tau \quad (2.7)$$

$$J_e^0 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau^2 d \ln \tau}{\left( \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau d \ln \tau \right)^2} \quad (2.8)$$

したがって、 $J_e^0$  は緩和時間分布によって決定される。特に、長時間緩和機構が値に大きく影響する [50, 51]。線状高分子においては分子量分布がそれを決定するが、表 2.4 に示した通り、PC-M/CPE ブレンドの分子量分布に大きな違いは見られなかった。このことから、PC-M と CPE 中のカルボニル基間に双極子-双極子相互作用などの分子間相互作用が働き、これにより  $\tau_w$  や  $J_e^0$  が増大したと考えられる。

純粋な PC-H の  $\eta_0$  は CPE よりも著しく大きく、PC-H/CPE ブレンドの  $\eta_0$  は PC-M/CPE ブレンドと同様にブレンド比に依存した。すなわち、PC-M/CPE ブレンドとは異なり、CPE をブレンドすることで PC の粘度を下げる事が可能であった。PC-H/CPE (50/50) ブレンドの  $J_e^0$  は、ブレンド比との相関から僅かに外れ、純粋な CPE と同等の  $J_e^0$  を示した。極めて粘度の高い、すなわち強いからみ合いを持つ PC-H を配合した場合においても、僅かに分子間相互作用が働いたと考えられる。

Wu は、分子量分布  $M_w/M_n < 3$  においてはゴム状平坦弾性率  $G_N^0$  が下記の式 (2.9) で推定できることを報告しており[52]、これにより算出した  $G_N^0$  を表 2.4 に記した。

$$\log(G_N^0/G_c) = 0.38 + \frac{2.63 \log(M_w/M_n)}{1 + 2.45 \log(M_w/M_n)} \quad (2.9)$$

ここで、 $G_c$  は高周波数域で  $G' = G''$  となる交差弾性率、 $M_w/M_n$  は実測の分子量分布を適用した。PC-M/CPE ブレンドおよび PC-H/CPE ブレンドともに、 $G_N^0$  は CPE の増量とともに低下する傾向を示した。また、PC-H/CPE ブレンドは PC-M/CPE ブレンドに比べ大きな  $G_N^0$  を示した。より低い  $M_e$  をもつ PC-H により、PC-H/CPE ブレンドの  $M_e$  も小さくなると考えられる。古典理論によれば[53]、単分散ポリマーの  $J_e^0$  は  $G_N^0$  に反比例するが、前述の通り双極子-双極子相互作用などの分子間相互作用により  $J_e^0$  が極大を示したと考えられる。

さらに、図 2.10 (d) は、PC-M/CPE ブレンドにおいて温度-時間換算則が適用可能であることを示した。代表して PC-H/CPE (50/50) を図示したが、PC-H/CPE ブレンドを含むすべてのブレンドで適用可能であった。この結果は、測定温度範囲、すなわち 200°C から 310°C において相分離が生じなかったことを意味する。シフトファクター  $a_T$  の温度依存性はアレニウス式 (2.10) により表すことができ、図 2.10 (d) のプロットの傾きが式 (2.10) における流動の活性化エネルギー  $E_a$  として算出される。

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.10)$$

ここで、 $R$  は気体定数を、 $T$  は温度を、 $T_0$  は基準温度（250°C）を表す。表 2.4 に示した通り、PC-M は  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、CPE は  $124 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、ほとんど等しい値を示した。そして PC-M/CPE ブレンドはおおよそ  $114 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、純粋な PC-M および CPE 両ポリマーよりも僅かに低かった。先に記した PC-M と CPE 間に働く相互作用により、流動の活性化エネルギー、すなわちレオロジー特性の温度依存性の僅かな低下に繋がったと考えられる。

### 2.3.5 力学特性

図 2.11 は PC-M/CPE ブレンドフィルムの引張応力-ひずみ曲線を示す。応力は検出荷重  $N$  を試験片の初期断面積  $S_0$  で、ひずみは試験片の伸び  $\Delta L$  を初期チャック間距離  $L_0 = 60 \text{ mm}$  でそれぞれ除して算出した公称値である。純粋な PC-M フィルムおよび CPE フィルムはいずれも延性挙動を示し、既報[20, 27]のとおり優れた力学的靱性を有することが確認された。PC の力学的靱性がその分子特性に起因することはよく知られている[54]。PC は低いからみ合い点間分子量  $M_e$  と低い特性比  $C_\infty$  を有している。 $M_e$  が小さい場合、ポリマーは亀裂に対して高い臨界応力を示す。さらに、特性比が低い場合、せん断降伏の臨界応力が低くなることが予測される[54]。そのため、PC はせん断降伏を優先的に示し、延性挙動を発現する傾向がある。CPE の優れた力学的靱性もまた、比較的低い  $M_e$  に起因すると考えられる。

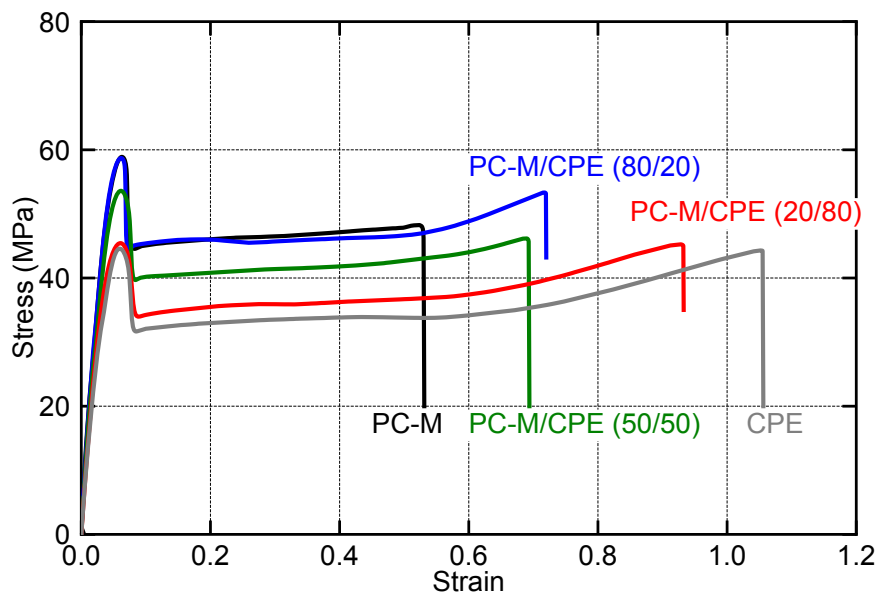


図 2.11 各フィルムの応力-ひずみ曲線

クロスヘッドスピード  $50 \text{ mm min}^{-1}$

ヤング率および降伏応力、破断ひずみ、最大応力、そして応力-ひずみ曲線の面積である破壊エネルギーを、繰り返し試験した際の標準偏差とともに図 2.12 にまとめた。ヤング率は CPE 含有量の増加とともに低下し、これは図 2.6 に示した 25°C における引張貯蔵弾性率  $E'$  と対応している。降伏応力もまた CPE 含有量の増加に伴って低下した。対照的に、破断ひずみは CPE 含有量の増加に伴って増加した。最大応力および破壊エネルギーについては特徴的な傾向は見られなかった。これは、これらの値が PC-M と CPE でほぼ同程度であったため、妥当な結果であると考えられる。

PC-M/CPE ブレンドの力学物性は、純粋な PC および CPE の中間の値を示した。注目すべき点は、すべての PC-M/CPE ブレンドが優れた透明性とともにより良好な力学的靱性を示したことである。

表 2.5 PC および CPE、PC-M/CPE ブレンドの引張物性

| 材料               | ヤング率<br>(GPa)   | 降伏応力<br>(MPa)  | 破断ひずみ<br>(-)    | 破壊応力<br>(MPa)  | 破壊エネルギー<br>(J) |
|------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| PC-M             | $1.95 \pm 0.03$ | $59.1 \pm 1.1$ | $0.57 \pm 0.09$ | $53.4 \pm 4.4$ | $15.6 \pm 2.7$ |
| PC-M/CPE (90/10) | $1.90 \pm 0.11$ | $60.4 \pm 2.0$ | $0.71 \pm 0.10$ | $55.3 \pm 2.8$ | $18.0 \pm 2.1$ |
| PC-M/CPE (80/20) | $1.82 \pm 0.05$ | $58.4 \pm 0.7$ | $0.70 \pm 0.03$ | $52.5 \pm 1.7$ | $18.3 \pm 1.1$ |
| PC-M/CPE (50/50) | $1.67 \pm 0.02$ | $53.5 \pm 0.2$ | $0.71 \pm 0.14$ | $47.0 \pm 4.3$ | $15.8 \pm 1.8$ |
| PC-M/CPE (20/80) | $1.48 \pm 0.03$ | $46.0 \pm 0.5$ | $0.90 \pm 0.09$ | $45.1 \pm 2.3$ | $15.1 \pm 0.2$ |
| PC-M/CPE (10/90) | $1.43 \pm 0.06$ | $47.4 \pm 1.0$ | $1.00 \pm 0.05$ | $45.7 \pm 2.1$ | $14.6 \pm 0.1$ |
| CPE              | $1.40 \pm 0.05$ | $44.7 \pm 0.3$ | $1.03 \pm 0.06$ | $43.9 \pm 1.2$ | $14.0 \pm 0.1$ |

試験数 N=4、平均値±標準偏差

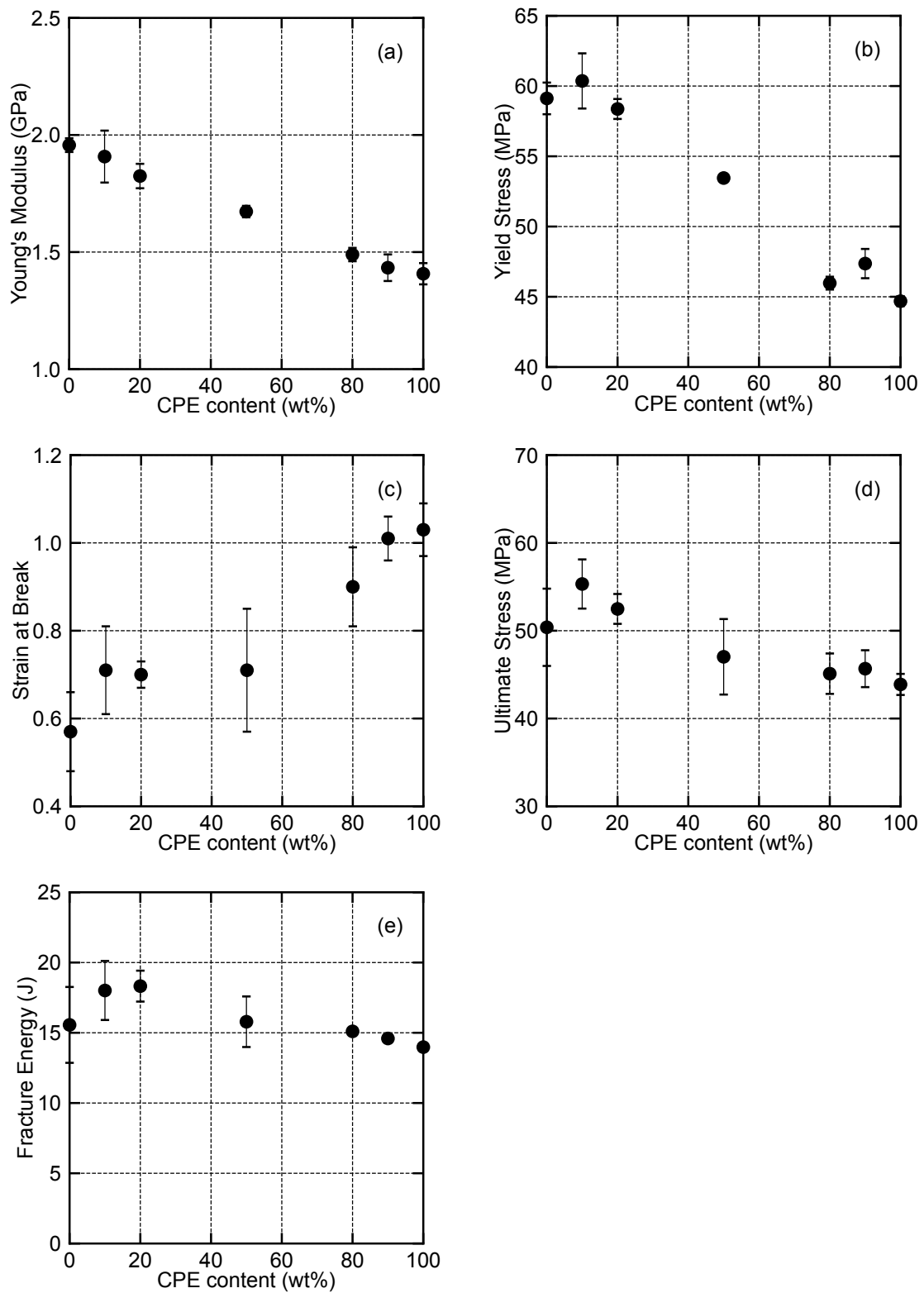


図 2.12 CPE 含有量に対する引張特性の変化

(a) ヤング率 (b) 降伏応力 (c) 破断ひずみ (d) 破壊応力 (e) 破断エネルギー

PC は射出成形において流動性が低く、また複屈折が大きいという欠点を持つ。本章の PC/CPE ブレンドはブレンド比率に応じて粘度やガラス転移温度の調整が容易であった。すなわち、本章で扱った PC に対して CPE は粘度調整のための添加剤として働いたといえる。分子量が高い PC-H であっても相溶性を示す CPE とのブレンドによって粘度を下げ、流路長が長いために成形が困難な大型の射出成形品への応用が可能になると考えられる[55, 56]。せん断粘度が大きく低下すれば、PC にフィラーを添加して弾性率や表面硬度を向上させることも可能となる[57]。さらに、PC には高い複屈折性、耐溶剤性、耐傷付き性といった他の課題がある。これらの特性についても、今後ブレンド系で検討し、適切な用途を見出す必要がある。

## 2.4 結論

市販されている新規透明コポリエステル CPE は、固体状態および溶融状態のいずれにおいても、ブレンド比にかかわらず PC と相溶することが見出された。また PC の分子量には依存せずに相溶性を示した。PC/CPE ブレンドフィルムは相分離を示さないため、透明であった。さらに、その  $T_g$  は Fox 式によって予測できた。ブレンドフィルムの力学特性もブレンド比によって決定される。すなわちヤング率および降伏応力は CPE 含有量の増加とともに低下し、破断ひずみは CPE 含有量の増加とともに増加する。PC/CPE ブレンドの  $M_e$  は比較的低いことが示唆され、それが良好な力学的靱性につながっていると考えられる。その結果、純粋な CPE を含むすべてのブレンドフィルムは良好な力学的靱性を示した。

これらの結果は、PC と CPE を、化学反応を利用することなく溶融ブレンドするだけで、高い力学的靱性を有する新規の透明ガラス状ポリマーフィルムが得られることを示している。溶融粘度および  $T_g$  が容易に制御可能であるため、ブレンドに対して多様な加工操作が適用可能となる。さらに、フィルムの熱的および力学特性はブレンド比のみで調整可能である。これは多様な用途にとって大きな利点となると考えられる。



## 第2章 引用文献

- [1] Grigo, U.; Kircher, K.; Muller, P. R. Polycarbonate. In *Engineering thermoplastics*; Bottenbruch, L., Ed.; Hanser: Munich, 1996; Chap. 3.
- [2] Legrand, D. G.; Bendler, J. T. *Handbook of polycarbonate: Science and technology*; Marcel Dekker: New York, 2000.
- [3] Kyriacos, D. Polycarbonates. In *Brydson's plastics materials*, 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chap. 17.
- [4] Utracki, L. A. *Commercial polymer blends*; Chapman & Hall: London, 1998.
- [5] Greco, R.; Sorrentino, A. Polycarbonate/ABS blends: A literature review. *Adv. Polym. Technol.* 1994, **13**, 249-258.
- [6] Hashima, K.; Nishitsuji, S.; Inoue, T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. *Polymer* 2010, **51**, 3934-3939.
- [7] Hentari, F.; Barhoumi, N.; Khelifi, K. Characterization of the surface properties and adhesion behavior of electroplated PC/ABS using nano-indentation and scratch tests. *J. Adh. Sci. Technol.* 2022, **37**, 1724-1735.
- [8] Kanzawa, T.; Tokumitsu, K. Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, **121**, 2908-2918.
- [9] Phuong, V. T.; Coltelli, M.-B.; Cinelli, P.; Cifelli, M.; Verstichel, S.; Lazzeri, A. Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. *Polymer* 2014, **55**, 4498-4513.
- [10] Tejada-Oliveros, R.; Gomez-Caturla, J.; Sanchez-Nacher, L.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L. Improved toughness of polylactide by binary blends with polycarbonate with glycidyl and maleic anhydride-based compatibilizers. *Macromol. Mater. Eng.* 2021, **306**, 2100480.
- [11] Matsumoto, K.; Nagai, M.; Hamakawa, K.; Nishitsuji, S.; Inoue, T. Design of a super-ductile polypropylene/polycarbonate blend with high heat resistance by using reactive plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **129**, 443-448.
- [12] Jasinska-Walc, L.; Bouyahyi, M.; Kruszynski, J.; Tercjak, A.; Rozanski, A.; Troisi, E. M.; Liu, Y.; Yang, L.; Ivashkiv, O.; Sienkiewicz, M.; Duchateau, R. Preparation of well-compatibilized PP/PC blends and foams thereof. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, **3**, 5509-5516.
- [13] Kim, W. N.; Burns, C. M. Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers. *Macromolecules* 1987, **20**, 1876-1882.
- [14] Butzbach, G. D.; Wendorff, J. H. Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: The role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization. *Polymer* 1991, **32**, 1155-1159.

- [15] Sako, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate. *Polym. J.* 2015, **47**, 576-579.
- [16] Moonprasith, N.; Date, J.; Sako, T.; Kida, T.; Hiraoka, T.; Yamaguchi, M. Segregation behavior of miscible PC/PMMA blends during injection molding. *Materials* 2022, **15**, 2994.
- [17] Yamaguchi, M.; Nakamura, K.; Kimura, T.; Moonprasith, N.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Narita, T.; Hiraoka, T. Complicated structure change during capillary extrusion of binary blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate). *Materials* 2022, **15**, 2783.
- [18] Wiwattananukul, R.; Hachiya, Y.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Selective localization of carbon nanotubes in PC/PET blends. *Polym. Comp.* 2017, **38**, 1103-1111.
- [19] Nassar, T. R.; Paul, D. R.; Barlow, J. W. Polyester-polycarbonate blends. II. Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, **23**, 85-99.
- [20] Xue, M. L.; Yu, Y. L.; Sheng, J.; Chuah, H. H.; Geng, C. H. Compatibilization of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends by epoxy. Part 1. Miscibility and morphology. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 2005, **44**, 317-329.
- [21] Yuryev, Y.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Novel super-toughened bio-based blend from polycarbonate and poly(lactic acid) for durable applications. *RSC Adv.* 2016, **6**, 105094-105104.
- [22] Hoeks, T.; Goossens, J.; Vermeulen, H.; Shaikh, A. A. G. Improved chemical resistance of transparent bisphenol A polycarbonate materials. *Polym. Eng. Sci.* 2022, **62**, 1377-1385.
- [23] Wilkinson, A. N.; Cole, D.; Tattum, S. B. The effects of transesterification on structure development in PC-PBT blends. *Polym. Bull.* 1995, **35**, 751-757.
- [24] Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M. Influence of the activity of transesterification catalysts on the phase behavior of PC-PET blends. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 695-704.
- [25] Ganguly, A.; Channe, P.; Jha, R.; Mitra, S.; Saha, S. Review on transesterification in polycarbonate-poly(butylene terephthalate) blend. *Polym. Eng. Sci.* 2021, **61**, 650-661.
- [26] Nassar, T. R.; Paul, D. R.; Barlow, J. W. Polyester-polycarbonate blends. III. Polyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol/terephthalic acid/isophthalic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, **23**, 575-587.
- [27] Kim, L. U.; Jeon, M. Y.; Kim, C. K.; Kum, C. G. Polycarbonate/copolyester blends having optical-grade clarity and their upper critical solution temperature type phase behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 8921-8925.
- [28] Lim, H. C. A. Thermoplastic polyesters. In *Brydson's plastics materials*, 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chap. 20.
- [29] Cavallaro, G.; Lazzara, G.; Milioto, S. Sustainable nanocomposites based on halloysite nanotubes and pectin/polyethylene glycol blend. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, **98**, 2529-2536.

- [30] Suderman, N.; Isa, M. I. N.; Sarbon, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Biosci.* 2018, **24**, 111-119.
- [31] Tan, X. M.; Rodrigue, D. A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly(vinylidene fluoride). *Polymers* 2019, **11**, 1160.
- [32] Tan, D. Q. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors. *Adv. Funct. Mater.* 2020, **30**, 1808567.
- [33] Nonkrathok, W.; Trongsatitkul, T.; Suppakarn, N. Role of maleic anhydride-grafted poly(lactic acid) in improving shape memory properties of thermoresponsive poly(ethylene glycol) and poly(lactic acid) blends. *Polymers* 2022, **14**, 3923.
- [34] Seferis, J. C. Refractive indices of polymers. In *Polymer handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, 1999; p. VI/571.
- [35] Takahashi, S.; Okada, H.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Optical properties of polymer blends composed of poly(methyl methacrylate) and ethylene-vinyl acetate copolymer. *Eur. Polym. J.* 2012, **48**, 974-980.
- [36] Kuhn, W.; Grün, F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid-Z* 1942, **101**, 248-271.
- [37] Yamaguchi, M.; Okada, K.; Mohd Edeerozey, A. M.; Shiroyama, Y.; Iwasaki, T.; Okamoto, K. Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters. *Macromolecules* 2009, **42**, 9034-9040.
- [38] Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*, 7th ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1999; p 22.
- [39] Wimberger-Friedl, R.; Hut, M. G. T.; Schoo, H. F. M. Chain stiffness of copolycarbonates containing a spiro linkage. *Macromolecules* 1996, **29**, 5453-5458.
- [40] Chen, L. P.; Yee, A. F.; Goetz, J. M.; Schaefer, J. Macroscopic molecular structure effects on the secondary relaxation and impact strength of a series of polyester copolymer glasses. *Macromolecules* 1998, **31**, 5371-5382.
- [41] Alegria, A.; Mitxelena, O.; Colmenero, J. On the molecular motions originating from the dielectric  $\gamma$ -relaxation of bisphenol-A polycarbonate. *Macromolecules* 2006, **39**, 2691-2699.
- [42] Weldeghiorghis, T.; Singh, M.; Schaefer, J. Molecular basis of secondary relaxation in stiff-chain glassy polymers. *J. Chem. Phys.* 2022, **157**, 044901.
- [43] Miyagawa, A.; Ayerdurai, V.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Viscoelastic properties of poly(methyl methacrylate) with high glass transition temperature by lithium salt addition. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2016, **54**, 2388-2394.
- [44] Wu, S. Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure. *Polym. Eng. Sci.* 1992, **32**, 823-830.

- [45] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules* 1994, **27**, 4639-4647.
- [46] Asai, S.; Okabe, N.; Sumita, M.; Miyasaka, K. Molecular examination of fracture toughness of amorphous polyesters as a function of copolymerization component. *Polymer* 1991, **32**, 2400-2405.
- [47] Fox, T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, **1**, 123-127.
- [48] Graebing, D.; Muller, R. Rheological behavior of polydimethylsiloxane/polyoxyethylene blends in the melt. Emulsion model of two viscoelastic liquids. *J. Rheol.* 1990, **34**, 193-206.
- [49] Palierne, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta* 1990, **29**, 204-214.
- [50] Mills, N. J. Elasticity of polydimethylsiloxane melts. *Nature* 1968, **219**, 1249-1250.
- [51] Agarwal, P. K. A relationship between steady state shear compliance and molecular weight distribution. *Macromolecules* 1979, **12**, 342-344.
- [52] Wu, S. Chain structure and entanglement. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1989, **27**, 723-741.
- [53] Auhl, D.; Ramirez, J.; Likhtman, A. E. Linear and nonlinear shear flow behavior of monodisperse polyisoprene melts with a large range of molecular weights. *J. Rheol.* 2008, **52**, 801-835.
- [54] Wu, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 753-761.
- [55] Tanaka, Y.; Sako, T.; Hiraoka, T.; Yamaguchi, M. Effect of morphology on shear viscosity for binary blends of polycarbonate and polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, **137**, 49516.
- [56] Sako, T.; Date, J.; Hagi, M.; Hiraoka, T.; Matsuoka, S.; Yamaguchi, M. Anomalous viscosity decrease of polycarbonate by addition of polystyrene. *Polymer* 2019, **170**, 135-141.
- [57] Yoon, H.; Okamoto, K.; Umishita, K.; Yamaguchi, M. Development of conductive network of multi-walled carbon nanotubes in polycarbonate melt. *Polym. Comp.* 2011, **32**, 97-102.

### 第3章 PC と PMMA を含む相溶性ポリマーブレンドの構造変化

#### 3.1 緒言

第2章では、相溶性を示す PC/CPE ブレンドが広い組成範囲で透明性を維持し、ブレンド比に応じて熱および力学物性を制御できることを示した。本章では、第2章同様に PC をベースに分子量の小さい PMMA を混合した、相溶性の PC/PMMA ブレンドに温度勾配を印加し、濃度傾斜構造の形成を目指す。具体的には、温度勾配を印加する時間や試験片の厚みを変えて偏析の成立条件や平衡状態の評価、さらには表面組成の定量と硬度評価の比較から相分離を伴わない機能化の実現性を検証する。傾斜構造形成を用いた表面・光学特性設計への展開の可能性を論じる。

一般に、ポリマーブレンドを利用する際には構造制御が不可避であると理解されている。しかし、二種以上のガラス状ポリマーからなる相溶性ブレンドの場合には、透明性、すなわち相溶性を損なうことなく構造を修飾することはほとんど不可能である。そのため、濃度傾斜構造を形成することは、相溶性ブレンドに新たな機能を付与したり特性を向上させたりする上で注目すべき手法である[1]。これは、傾斜構造が透明性に影響を与えないためである。傾斜構造は重合プロセスを調整することで形成できると報告されているものの、熱硬化性樹脂[2-8]やゴム[9, 10]を除けば、特定の重合技術を産業規模で実用化することは容易ではない。熱可塑性ポリマーに関しては、最近、相溶性ポリマーブレンドにおいて、そのブレンド組成が速度勾配下（例えば射出成形）に曝されることで傾斜構造が形成されることが報告された[11, 12]。これらの報告では、低分子量成分が表面に富化したとされている。さらに、Datta らは、環状ポリマーにおいて、鎖の柔軟性がせん断流動下での偏析挙動に影響することを報告している[13]。

一方で、相溶性ポリマーブレンドにおいて、温度勾配が濃度傾斜構造を誘起することも報告されている。その一例として、ビスフェノール A ポリカーボネート (PC) と

低分子量ポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなる相溶性ブレンド、すなわち正の相互作用パラメーター $\chi$ を有するブレンドが挙げられる[14]。このブレンドをガラス転移温度  $T_g$  を超える温度勾配下に曝すと、低分子量 PMMA が相分離を示すことなく高温側に偏析することを著者らのグループが報告した。さらに最近の研究では、低分子量のポリフッ化ビニリデン (PVDF) と PMMA からなる相溶性ブレンドにおいても、温度勾配下で偏析挙動を示すことが明らかとなった[15]。この場合、PVDF 含有量は高温側で高く、低温側に向かって単調に減少、すなわちブレンド組成内に濃度傾斜構造が形成された。これらの結果は、偏析挙動において相互作用パラメーター $\chi$ が決定的な役割を担っていないことを示している。この現象は、相溶性溶媒[16-18]や希薄高分子溶液[19, 20]で報告されている Soret 効果、すなわち熱拡散と類似している。

温度勾配によって駆動されるこの熱拡散過程は、濃度の偏りを均一化しようとする拡散と拮抗しながら進行する。成分 A および B を含む混合物質において、ある座標における単位面積・単位時間あたりの成分 A の通過重量を物質流束  $J$  と呼び、前述の 2 つの拡散過程の寄与を含む。物質流束  $J$  は、成分の密度  $\rho$  および質量分率  $c$ 、拡散係数  $D$ 、熱拡散係数  $D_T$ 、偏微分演算子  $\nabla$  ( $= \partial / \partial x$ ) を用いて次の式 (3.1) で表される。

$$J \equiv -\rho D \nabla c - \rho D_T c (1 - c) \nabla T \quad (3.1)$$

ここで、第 1 項が物質の拡散に関する基本法則であるフィックの法則、すなわち濃度が高い位置から低い位置への拡散による均一化を表し、その物質流束は濃度勾配  $\nabla c$  に比例する。第 2 項は Soret 効果、すなわち低温から高温への拡散による傾斜構造の形成を表し、その物質流束は温度勾配  $\nabla T$  に比例する。温度勾配下における濃度傾斜構造の形成はこの第 2 項の Soret 効果によりもたらされと考えられる。濃度  $c$  に位置する成

分 A が高温側に拡散するためには、拡散先に成分 B が存在し、これが反対方向に退く必要がある。したがって成分 A の濃度  $c$  だけでなく、成分 B の濃度  $1-c$  との積に影響される。

温度勾配下で組成が定常状態に達すると物質流束  $J=0$  となり、濃度勾配  $\nabla c$  が生じた状態でフィックの法則による拡散（式（3.1）における第 1 項）と、Soret 効果による熱拡散（式（3.1）における第 2 項）が均衡し、見かけ上の拡散が止まる。この状況において、式（3.2）で定義される Soret 係数  $S_T$  が議論される。

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{c(1-c)} \frac{\nabla c}{\nabla T} \quad \Leftrightarrow \quad \nabla c = -S_T c(1-c) \nabla T \quad (3.2)$$

式（3.2）に示す通り、平衡状態において濃度勾配  $\nabla c$  は温度勾配  $\nabla T$  に比例する。Soret 係数  $S_T$  の符号は濃度勾配の方向を表し、 $S_T < 0$  であれば  $\nabla c$  は正となり、 $\nabla T$  と同方向、すなわち高温側に対象成分が偏在する。

さらに Siriprumpoonthum らは、温度勾配下での偏析の駆動力は自由体積分率の差であると提唱した[21]。低分子量成分は大きな自由体積を必要とするため[22]、高温側に存在することを好む。実際、分子量分布が広い高分子溶融体においては、温度勾配下で高温側に低分子量成分が富化することが確認されている[21]。

しかしながら、現時点では実験結果の数が限られているため、この現象は十分に解明・理解されていない。例えば、温度勾配下に長時間曝した後に得られるブレンド組成分布について、平衡状態が存在するかどうかはいまだ不明である。さらに、温度勾配の大きさが偏析挙動に及ぼす影響についても明らかではない。

本章では、様々な温度勾配下において長時間の偏析挙動の成長を評価した。さらに、他の相溶性ブレンド、すなわち PMMA と低分子量 PC にも対象を広げ検証した。産業利用の可能性を広げるため、偏析後の表面特性についても評価を行った。



## 3.2 実験

### 3.2.1 材料

分子量の異なる 2 種類の PC 試料および 2 種類の PMMA 試料を用いた。これらはそれぞれ PC-H、PC-L、PMMA-H、PMMA-L と表記し、-H と -L はそれぞれ高分子量および低分子量を意味する。PMMA-L は三菱ケミカル株式会社より提供を受けた。その他の試料は市販品であり、その詳細を表 3.1 に示した。250°C における溶融密度は圧力-体積-温度試験装置 (PVT test system, 東洋精機製作所) により評価し、大気圧下において PC-H は  $1,098 \text{ kg m}^{-3}$ 、PMMA-H は  $1,070 \text{ kg m}^{-3}$  であり、文献値と一致した[23]。数平均分子量  $M_n$  および重量平均分子量  $M_w$  は、ポリスチレン標準試料 (PC 試料) および PMMA 標準試料 (PMMA 試料) を用いてサイズ排除クロマトグラフィー (HLC-8020, 東ソー) により評価し、その結果を表 3.1 に示した。また、250°C におけるゼロせん断粘度  $\eta_0$  を以下の式 (3.3) から算出し、その値も同表にまとめた。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (3.3)$$

ここで、 $G''$  はコーン・プレート型レオメーターにより評価されたせん断損失弾性率であり、 $\omega$  は角周波数である。

表 3.1 PC および PMMA の分子量とゼロ剪断粘度  $\eta_0$

| 材料     | グレード                  | $M_n$             | $M_w$             | $\eta_0$ (Pa s) |
|--------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
|        | メーカー                  |                   |                   | at 250°C        |
| PC-H   | Iupilon™ E2000RN      | $3.6 \times 10^4$ | $6.0 \times 10^4$ | 5100            |
|        | 三菱エンジニアリングプラスチックス     |                   |                   |                 |
| PC-L   | Iupilon™ AL-071       | $3.1 \times 10^3$ | $7.3 \times 10^3$ | 4.0             |
|        | 三菱エンジニアリングプラスチックス[24] |                   |                   |                 |
| PMMA-H | Acrypet™ VH           | $5.8 \times 10^4$ | $1.2 \times 10^5$ | 2800            |
|        | 三菱ケミカル                |                   |                   |                 |
| PMMA-L | -                     | $4.0 \times 10^3$ | $1.0 \times 10^4$ | 1.1             |
|        | 三菱ケミカル                |                   |                   |                 |

### 3.2.2 サンプル調製

ポリマーは 80°C で 4 時間の真空乾燥を行った後、インターナルミキサー（ラボプラストミル 10M10, 東洋精機製作所）を用いて 250°C で 3 分間混練した。ローター回転速度は 30 rpm とした。得られたポリマーブレンド材料は、圧縮成形機（SA303IS, テスター産業）を用いて厚さ 1 mm の平板に成形した。250°C で 3 分間の予熱を行い、その後 20 MPa の圧力を 3 分間加え、続いて 30°C で冷却した。

温度勾配下への曝露は、上部および下部の熱盤の温度を個別に制御できる圧縮成形機を用いて行った。スペーサーには、熱伝導を最小化するために試料の厚みに応じてポリテトラフルオロエチレンシートを積み重ねて用い、中央に 5 cm × 5 cm の正方形の穴を設けた。試験片の厚さが 1 mm を超える場合には、1 mm 厚のシートを積層した。試験片を温度勾配下に所定時間曝した後、直ちに 30°C で急冷した。

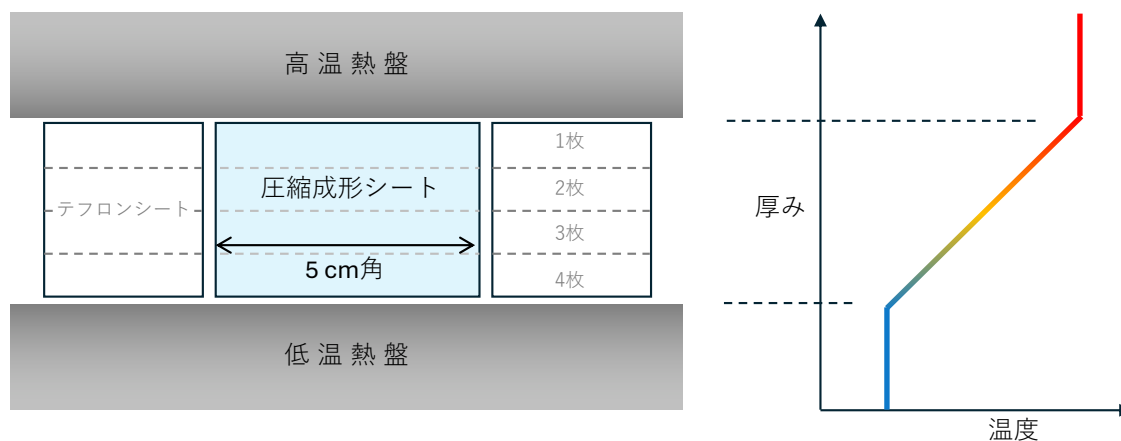


図 3.1 温度勾配曝露の手法の概略図

### 3.2.3 測定方法

#### 熔融状態における動的せん断弾性率の角周波数依存性

コーン・プレート型レオメーター (AR-2000ex, TA Instruments) を用いた。周波数範囲は  $0.1 \text{ rad s}^{-1}$  から  $100 \text{ rad s}^{-1}$ 、窒素雰囲気下で  $150^{\circ}\text{C}$  および  $160^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $250^{\circ}\text{C}$  の各温度で測定した。コーンの直径は  $25 \text{ mm}$ 、コーン角は  $4^{\circ}$  であった。

#### ガラス転移温度 ( $T_g$ )

示差走査熱量計 (DSC8500, PerkinElmer) を用い、 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で測定した。測定前に、試料を  $25^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  まで  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で加熱し、その後  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $25^{\circ}\text{C}$  まで冷却して、熱履歴を消去した。

#### 固体状態における動的引張弾性率の温度依存性

動的粘弾性測定装置 (Rheogel-E4000, UBM) を用いた。窒素雰囲気下で周波数は  $10 \text{ Hz}$  で測定した。幅  $5 \text{ mm}$ 、厚さ  $1 \text{ mm}$  のシートから切り出した矩形片を使用し、昇温速度は  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  とした。チャック間距離は  $10 \text{ mm}$  とした。

#### 光線透過率

厚さ  $1 \text{ mm}$  のシートについて、紫外可視分光光度計 (Lambda25, PerkinElmer) を用いて、 $23^{\circ}\text{C}$  における波長依存性を測定した。

#### 表面の赤外分光測定

フーリエ変換赤外分光計 (Spectrum 100, PerkinElmer) を用いて全反射 (ATR) モードで測定した。ATR のプリズムには KRS-5 (屈折率 2.4) を使用した。

### マルテンス硬さ

ナノインデンテーション法 (HP100XYp, Fischer instruments) により測定した。測定は 23°C で行い、20 秒かけて押し込み荷重 5 mN (圧子侵入深さ約 1  $\mu\text{m}$ ) を負荷した。試験片の高温側、低温側それぞれ 10 回測定し、平均値と標準偏差を評価した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 PC-H と PMMA-L の相溶性

PC と PMMA の相溶性は、それぞれの分子量やブレンド比を含む様々なパラメーターに依存することが知られている[24-26]。これは、Flory-Huggins 相互作用パラメーター  $\chi$  が小さいながらも正の値を持つためである[27]。したがって、本研究では偏析の実験に先立ち相溶性の評価を行った。

図 3.2 は、250°C における PC-H および PC-H/PMMA-L ブレンドのせん断貯蔵弾性率  $G'$  とせん断損失弾性率  $G''$  の角周波数  $\omega$  依存性を示している。 $G'$  および  $G''$  はいずれも低周波数領域にショルダーピークを示すことなく、PMMA 含有量の増加に伴って単調に減少した。さらに、すべてのポリマーブレンドにおいて終端領域、すなわち  $G' \propto \omega^2$  および  $G'' \propto \omega$  となる挙動が観測された。この挙動は、相分離に起因する長時間緩和機構が存在しないことを示しており、すなわちこれらのブレンド系が 250°C において相溶していることを意味する。

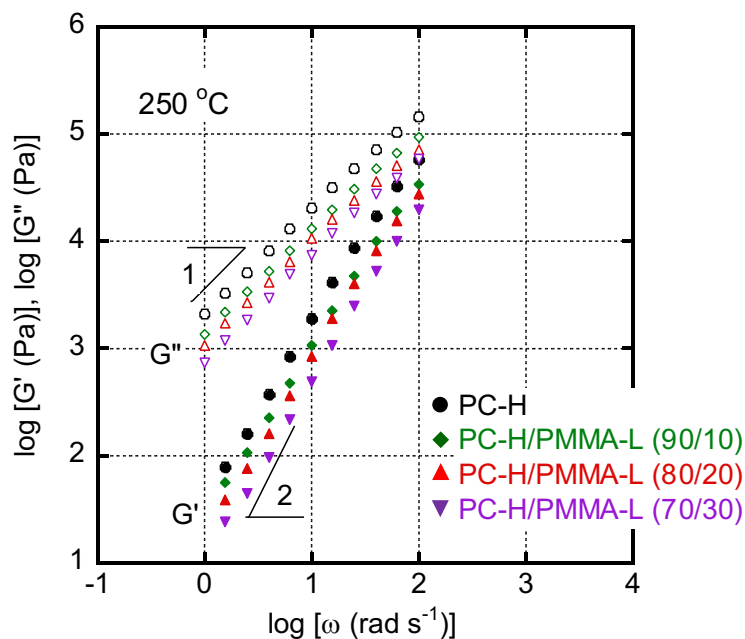


図 3.2 PC-H および PC-H/PMMA-L ブレンドの  $G'$  および  $G''$  の角周波数  $\omega$  依存性  
測定温度 250°C

相溶性はさらに、PC-H/PMMA-L (70/30) の  $G'$  および  $G''$  の周波数依存性に関する合成曲線によって確認した。図 3.3 に、基準温度  $T_r$  200°C における温度-時間換算則を適用した合成曲線を示した。広い温度および周波数領域において温度-時間換算則が適用可能であり、広い温度範囲で相溶していることが示唆された。図 3.4 にはシフトファクター  $a_T$  の温度依存性を示した。ポリマーの溶融粘弾性における  $\log a_T$  は、 $T_g$  近傍からやや高温の範囲では Williams-Landel-Ferry (WLF) 式に、WLF 式より高温の範囲ではアレニウス式に従うことが知られる。本章の PC-H/PMMA-L (70/30) の  $a_T$  も  $T_g$  近傍では WLF 型の温度依存性を示し、高温側ではアレニウス型へと連続的に移行した。このことから、本ブレンドにおいては測定温度範囲全体にわたり、 $a_T$  に関して温度-時間換算則の破綻は認められないと考えられる。また、150°C および 200°C、250°C におけるゼロせん断粘度  $\eta_0$ 、重量平均緩和時間  $\tau_w$  を表 3.2 に示した。先行研究によれば、PC と PMMA のブレンドは下限臨界共溶温度 (LCST) を有する相図を示すことが知られている[24-27]。したがって、本研究では 250°C 以下、すなわち相溶領域において温度勾配を印加した。

表 3.2 PC-H/PMMA-L (70/30) の各温度における  $\eta_0$  と  $\tau_w$

| 温度    | $\eta_0$ (Pa s)    | $\tau_w$ (s) |
|-------|--------------------|--------------|
| 150°C | $33.6 \times 10^6$ | 340          |
| 200°C | $2.8 \times 10^4$  | 0.3          |
| 250°C | $1.4 \times 10^3$  | 0.02         |

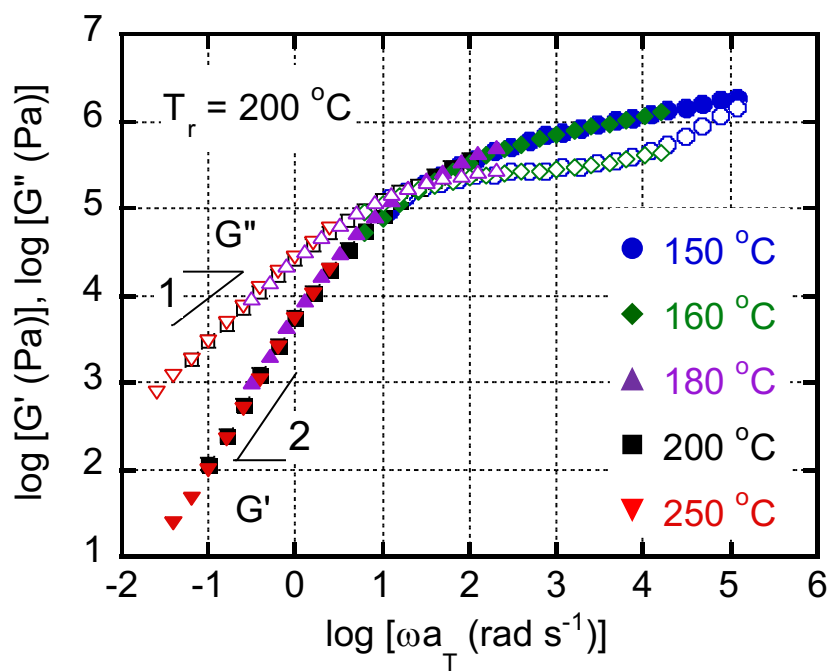


図 3.3 PC-H/PMMA-L (70/30) における  $G'$  および  $G''$  の角周波数  $\omega a_T$  依存性  
 $T_r$  200°C を基準温度に合成曲線を作成

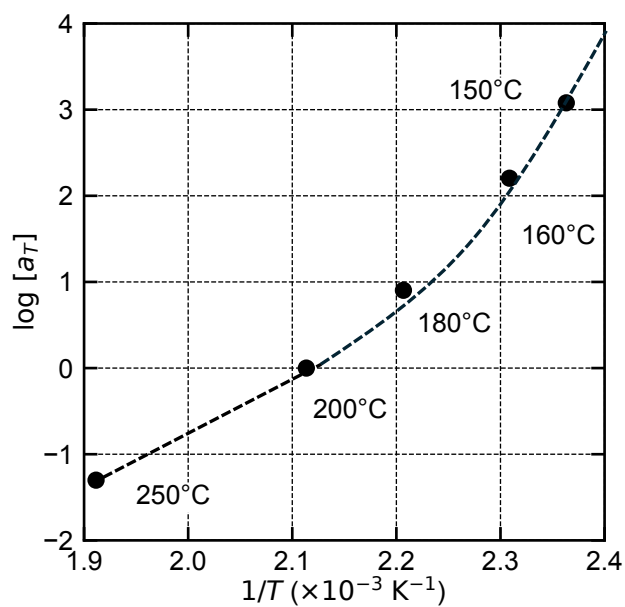


図 3.4 シフトファクター  $a_T$  の温度依存性 (基準温度  $T_r$  200°C)



ガラス転移温度  $T_g$  は、図 3.5 に示す DSC による二回目の昇温曲線から評価し、これを表 3.3 にまとめた。PMMA-L の  $T_g$  は従来の PMMA サンプルに比べて大幅に低く、これはその低い分子量に起因すると考えられる。一般に、分子量が低下すると  $T_g$  は低温側にシフトすることが広く知られている[28]。ブレンドサンプルでは  $T_g$  が単一で観測され、固体状態においても相溶していることが示唆された。

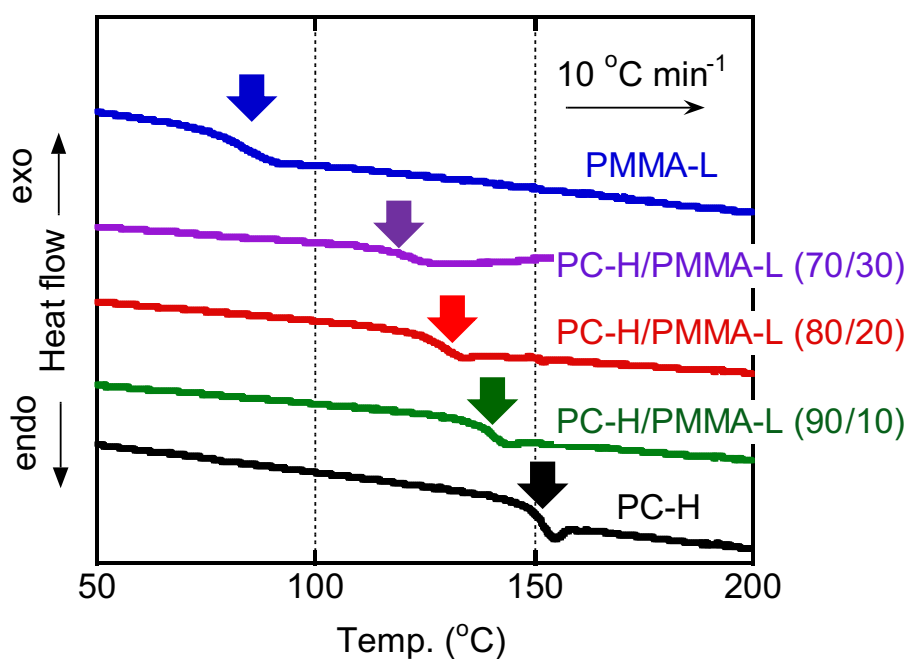


図 3.5 PC-H/PMMA-L ブレンドの DSC 曲線  
昇温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，第二昇温

表 3.3 DSC により求めた各ポリマーブレンドのガラス転移温度  $T_g$

| 材料                  | $T_{g\text{-DSC}}$ |
|---------------------|--------------------|
|                     | (°C)               |
| PMMA-L              | 81.7               |
| PC-H/PMMA-L (70/30) | 119.3              |
| PC-H/PMMA-L (80/20) | 123.3              |
| PC-H/PMMA-L (90/10) | 139.9              |
| PC-H                | 150.6              |

第 2 章同様に、相溶性ポリマーブレンドの相溶性の指標として[22, 29]、実験で得られた  $T_g$  と、式 (3.4) に示す Fox 式で表される計算値との比較を行った。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g-1}} + \frac{w_2}{T_{g-2}} \quad (3.4)$$

ここで、 $w_i$  および  $T_{g-i}$  は、それぞれ  $i$  成分の重量分率およびガラス転移温度を示す。図 3.6 には、Fox 式で計算した  $T_g$  値を実線で示し、実験値をプロットで示した。図に見られるように、実験値は計算によって算出された値とよく一致しており、PC-H と PMMA-L が相溶していることを支持している。

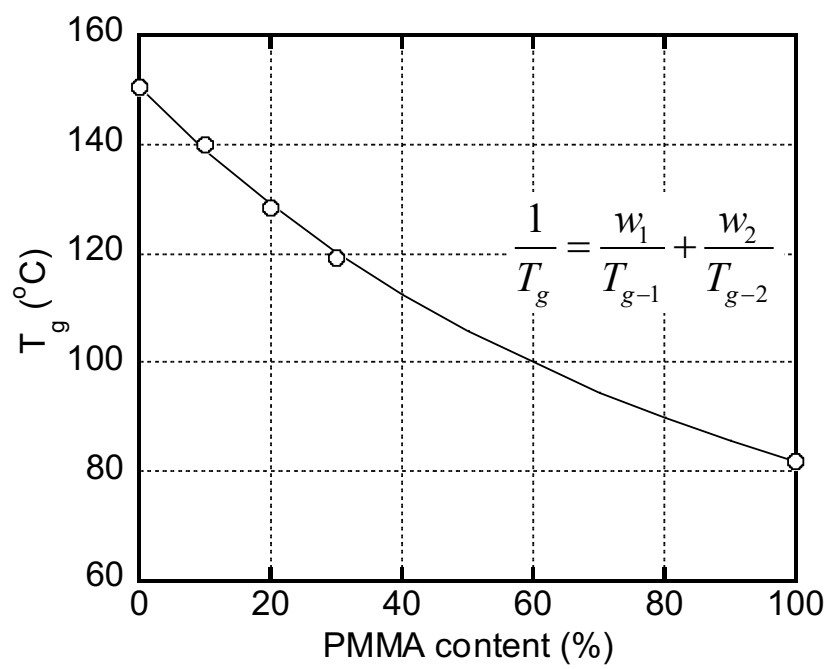


図 3.6 DSC より測定した  $T_g$  の PMMA 添加量依存性

(○)  $T_g$  測定値 (—) 式 (3.4) による予測値

固体状態における動的粘弾性特性を図 3.7 に示す。この結果もまた、両材料が相溶していることを示している。図に見られるように、ガラス-ゴム転移に対応する  $E''$  ピークは狭い温度範囲において単一のピークとして検出された。ピーク温度は当然ながら、ブレンド中の PMMA-L 含有量が増えるに従って低下した。

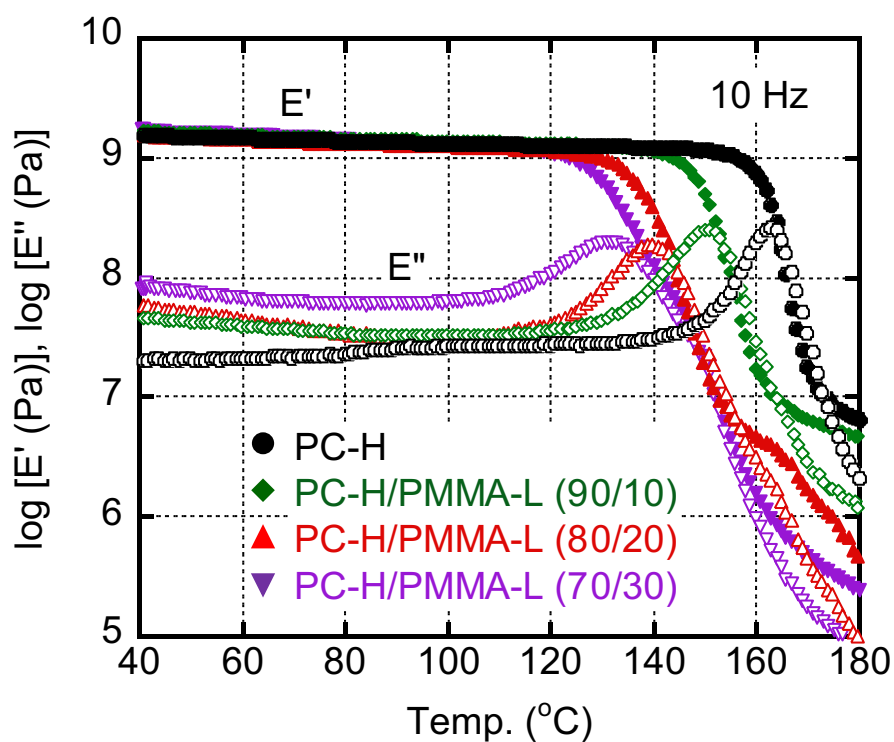


図 3.7 PC-H および PC-H/PMMA-L ブレンドにおける  $E'$  および  $E''$  の温度依存性  
昇温速度  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 10 Hz

### 3.3.2 PMMA-H と PC-L の相溶性

図 3.8 に、動的せん断弾性率の角周波数依存性を示す。図 3.2 と同様に、 $G'$ および  $G''$ の両弾性率は PC-L の添加により大きく低下した。この結果は、PC-L が PMMA-H に対して可塑剤として作用したこと、すなわち相溶状態であったことを示唆している。

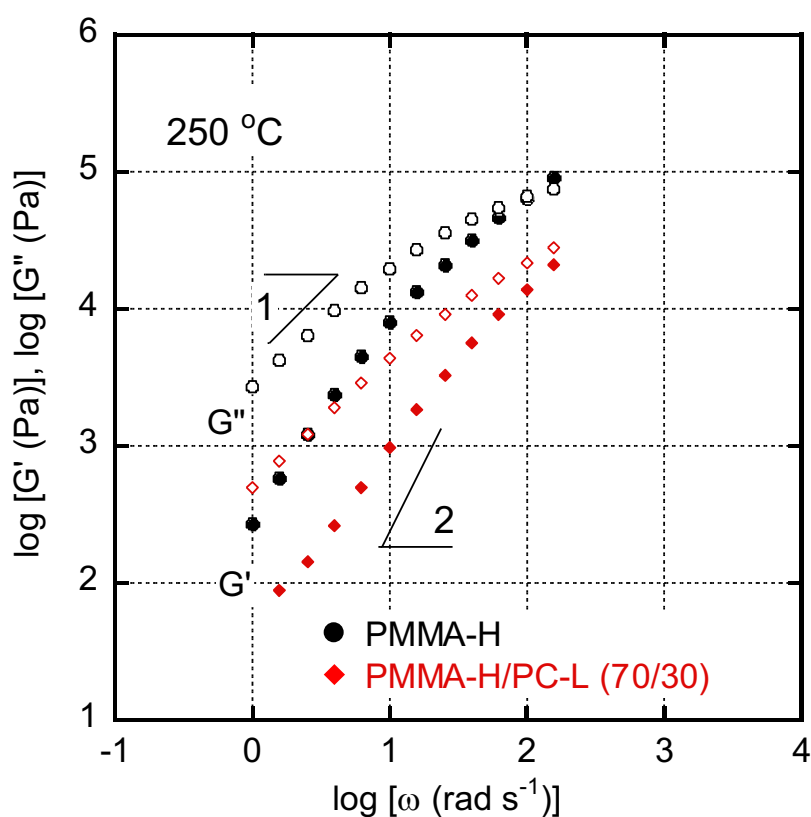


図 3.8 PMMA-H および PMMA-H/PC-L (70/30) の 250°C における  $G'$  および  $G''$  の角周波数  $\omega$  依存性

このブレンド系において、PMMA-H と PC-L の  $T_g$  の差は大きくなかった。PC-L の分子量は低いため、その  $T_g$  は一般的な PC よりも低い。一方で、PMMA-H の  $T_g$  は PMMA-L よりも高い。その結果、ガラス転移挙動からは相溶性を確認することができ

ない。実際、DSC 測定で評価した  $T_g$  は、PMMA-H が 113.5°C、PC-L が 108.7°C であった。

本章ではさらにブレンドシートの透明性によって相溶性を確認した。PC と PMMA の屈折率は大きく異なり（PC は 1.59、PMMA は 1.49[30]）、透明性は相分離に対して非常に敏感であることが先行研究により示されている[26]。図 3.9 には厚さ 1 mm のブレンドシートの光線透過率を示す。PMMA-H/PC-L（70/30）は可視光波長領域において良好な透明性を示した。その値は PC-H/PMMA-L（70/30）よりも高かった。サンプル間の光線透過率の違いは屈折率に起因するものであると考えられる。PMMA は屈折率が低いため、式（3.5）で表される表面反射率  $R_{\text{ref}}$  が最小化されたためである[31]。

$$R_{\text{ref}} = \left( \frac{1 - n}{1 + n} \right)^2 \quad (3.5)$$

ここで、 $n$  は試料の屈折率を表す。

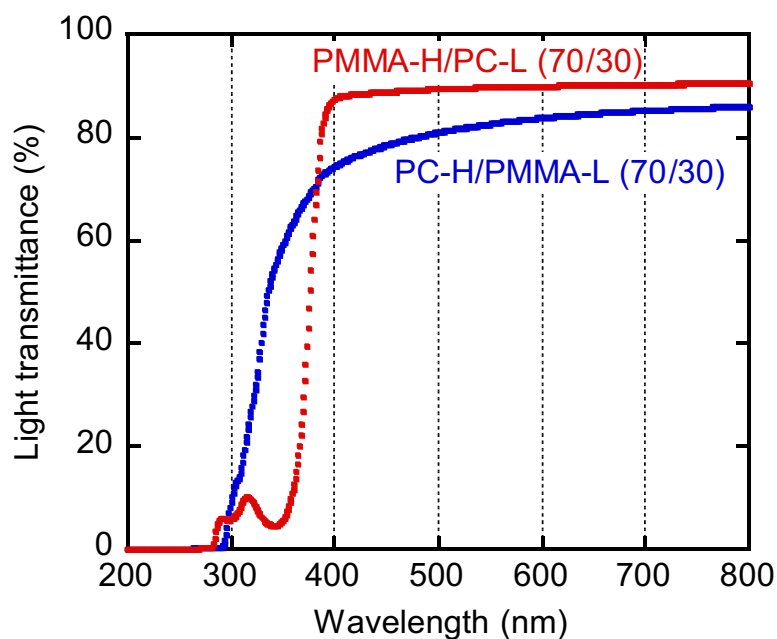


図 3.9 各ブレンドシートの光透過率

### 3.3.3 温度勾配下における偏析挙動

図 3.10 は、PC-H/PMMA-L (80/20) を厚み 3 mm の状態で圧縮成形機内において、上の熱盤 250°C、下の熱盤 150°C の温度勾配下で 30 分間処理した後の両表面における ATR-IR スペクトルを示している。比較のため、温度勾配処理前のスペクトルを Before treatment として示した。1730  $\text{cm}^{-1}$  および 1770  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ PMMA および PC のカルボニル基の伸縮振動に帰属される[12, 14]。本実験では、表面における PMMA-L 含有量を比較するために、吸収強度を 1770  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度で規格化した。なお、測定における赤外光の浸透深さはおよそ 1.2  $\mu\text{m}$  である[12]。

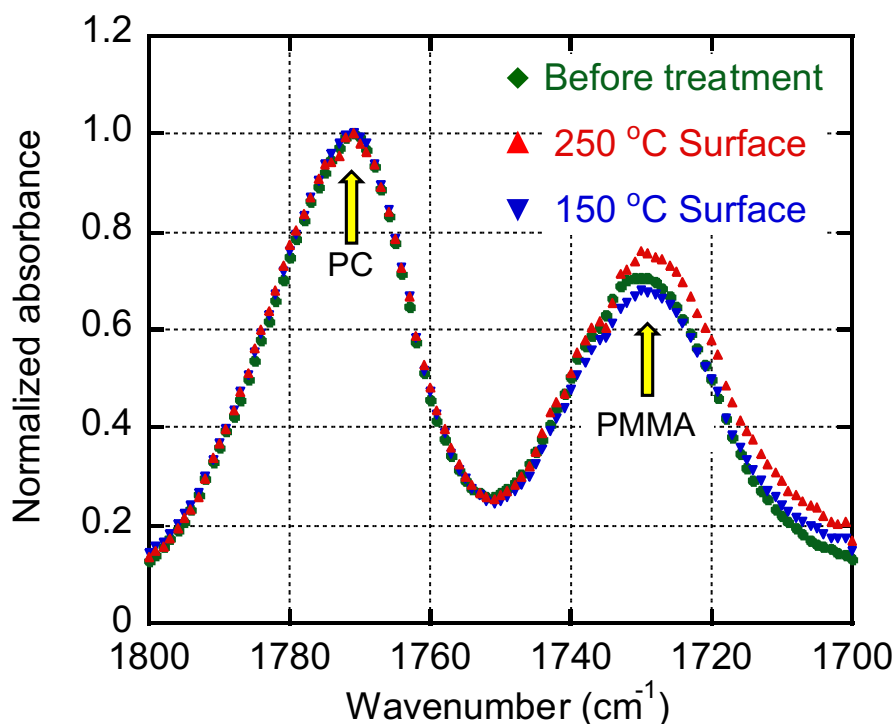


図 3.10 PC-H/PMMA-L (80/20) における温度勾配前後の正規化 ATR-IR スペクトル  
温度勾配は 150°C/250°C, 試験片の厚み 3 mm, 暴露時間は 30 分

温度勾配に曝露した後、高温側の表面では  $1730\text{ cm}^{-1}$  における吸収が強くなった。これに対し、低温側ではピーク強度が減少した。これらの結果は、PMMA-L の含有量が高温側で増加し、逆に低温側で減少したことを示している。250°C 側の表面における PMMA-L 含有量は、PC-H/PMMA-L ブレンドの各種配合比を用いた ATR-IR 測定に基づく検量線から算出した。その結果、30 分間の温度勾配曝露後、高温側表面における PMMA-L 含有量は約 23%であった。

温度勾配曝露後に両表面で PMMA-L 含有量が異なったため、表面硬度を評価した。マルテンス硬さを標準偏差とともに図 3.11 に示す。高温側のマルテンス硬さは 199 MPa で、低温側や温度勾配下に晒す前よりも高い値を示した。換言すれば、PMMA-L の表面への偏析が、PC の大きな欠点のひとつである表面硬度を改善したことを意味する[32-34]。

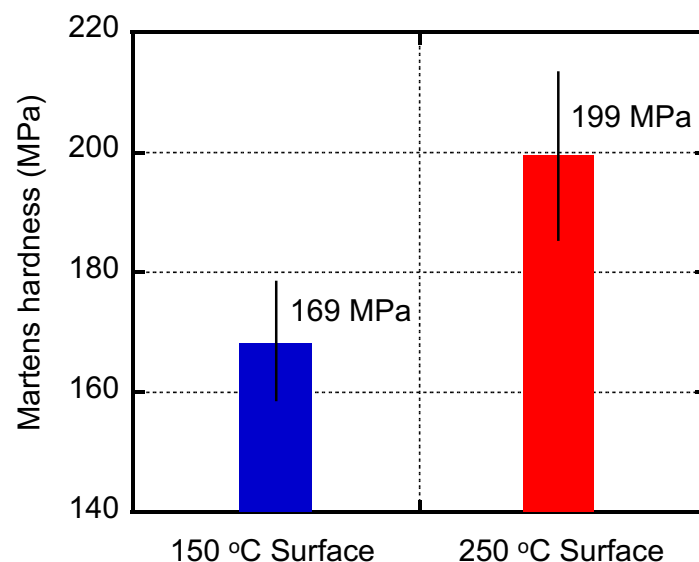


図 3.11 PC-H/PMMA-L (80/20) における温度勾配後のマルテンス硬さ

温度勾配は 150°C/250°C, 試験片の厚み 3 mm, 暴露時間は 30 分  
試験数 N=10 の平均値±標準偏差



PC-H/PMMA-L (70/30) を用いて、偏析挙動の時間依存性を調べた。試験片は 1, 2, 3, 4 mm の各厚みを有し、200°C/250°C の温度勾配下に曝露した。したがって温度勾配  $\Delta T$  は、試験片の厚み 1 mm で 50°C mm<sup>-1</sup>、2 mm で 25°C mm<sup>-1</sup>、3 mm で 16.7°C mm<sup>-1</sup>、4 mm 厚で 12.5°C mm<sup>-1</sup> となる。温度勾配前のブレンド比率違いのカルボニル基の伸縮振動吸収のピーク強度から検量線を作成し、これに温度勾配後のピーク強度を与えることで表面の PMMA-L 含有量を算出した。この時間推移を図 3.12 に、平衡時間やその時の濃度差を表 3.4 に示した。なお、表 3.2 で示した通り、PC-H/PMMA-L (70/30) の 150°C における緩和時間は 340 s と長く、分子拡散に非常に長い時間を要すると考えられたため、低温側の温度を 200°C に変更している。

表 3.4 PC-H/PMMA-L (70/30) の温度勾配下で平衡状態に至るまでの時間と濃度差

| 試験片の厚み<br>(mm) | 温度勾配 $\Delta T$<br>(°C mm <sup>-1</sup> ) | 平衡時間<br>(分) | 平衡状態の濃度差<br>(%) |
|----------------|-------------------------------------------|-------------|-----------------|
| 1              | 50                                        | 7.8         | 3.4 ± 0.8       |
| 2              | 25                                        | 31          | 3.2 ± 0.3       |
| 3              | 16.7                                      | 70          | 3.1 ± 0.5       |
| 4              | 12.5                                      | 120         | 2.7 ± 0.3       |

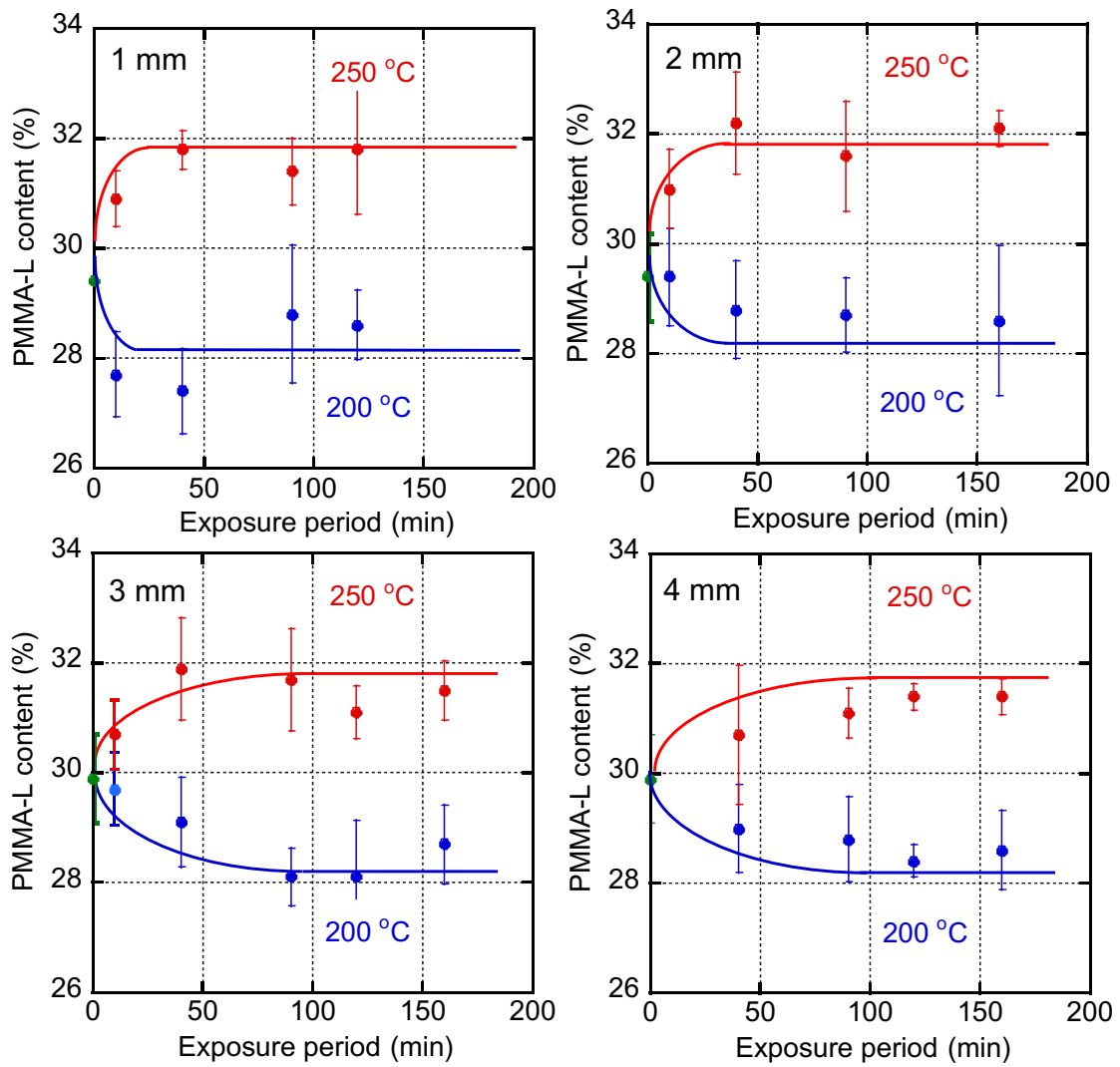


図 3.12 PC-H/PMMA-L (70/30) における、両表面の PMMA-L 含有量の時間推移  
温度勾配は 250°C/200°C, 試験片の厚み 1, 2, 3, 4mm

PMMA-L 含有量は高温側で時間とともに増加し、低温側では逆に減少した。得られた二本の曲線は、両面における濃度変化が対称的であることを示している。長時間の曝露では最終的に値が一定となり、PMMA-L 含有量が飽和したことを示唆している。この結果は、濃度勾配の平衡状態が存在することを示している。平衡状態では、フィックの法則で表される濃度勾配による拡散と、PMMA-L が高温側へ移動する挙動が釣り合っているはずである。表 3.4 にまとめた通り、当然ながら試験片が厚い場合には平衡状態に達するまでにより長い時間を要し、試験片が 4 mm 厚のときに平衡状態に至るまでに 120 分を要した。さらに、平衡状態における高温側と低温側の PMMA-L の濃度差は試験片の厚さ、すなわち温度勾配そのものに依存していないように見える。これは、濃度差は温度勾配と拡散距離それぞれに影響されると解釈できる。代表して厚み 1 mm と 4 mm を比較すると、厚み 4 mm の温度勾配は厚み 1 mm に比べ 1/4 となるが、拡散距離となる試験片厚みが 4 倍になり、相殺され最終的に同一の濃度差を得る。これは、座標間距離が同一となる二点においては、濃度勾配が温度勾配に比例することを示唆しており、Soret 効果と同様の挙動であると考えられる。濃度勾配形成における拡散現象を極めて単純化してフィックの法則を適用し、拡散係数  $D$  ( $\equiv a^2/(2t)$  :  $a$  は厚み、 $t$  は平衡時間) を算出すると、本研究における厚みの異なる試験片はすべて  $D = 0.36 \text{ mm}^2/\text{s}$  となった。このことから、 $D$  は定数で、濃度勾配は温度勾配のみに比例することが示唆される。

濃度勾配形成の駆動力を解明するため、試験片の厚さ 3 mm の PMMA-H/PC-L (70/30) を用いて温度勾配下に曝す検討を同様の手順で行った。200°C/250°C (16.7°C mm<sup>-1</sup>) の温度勾配下に 90 分間曝露した試験片の、処理前後の正規化した ATR-IR スペクトルを図 3.13 に示す。吸収強度は PMMA のカルボニル基の伸縮振動のピーク強度で正規化した。

結果として、高温側では PC-L 含有量が高く、低温側では逆に低かった。この結果は、低分子量成分が高温側に局在することを好むことを示している。言い換えれば、移動の方向は化学種そのものによって決定されるのではないことが明らかとなった。

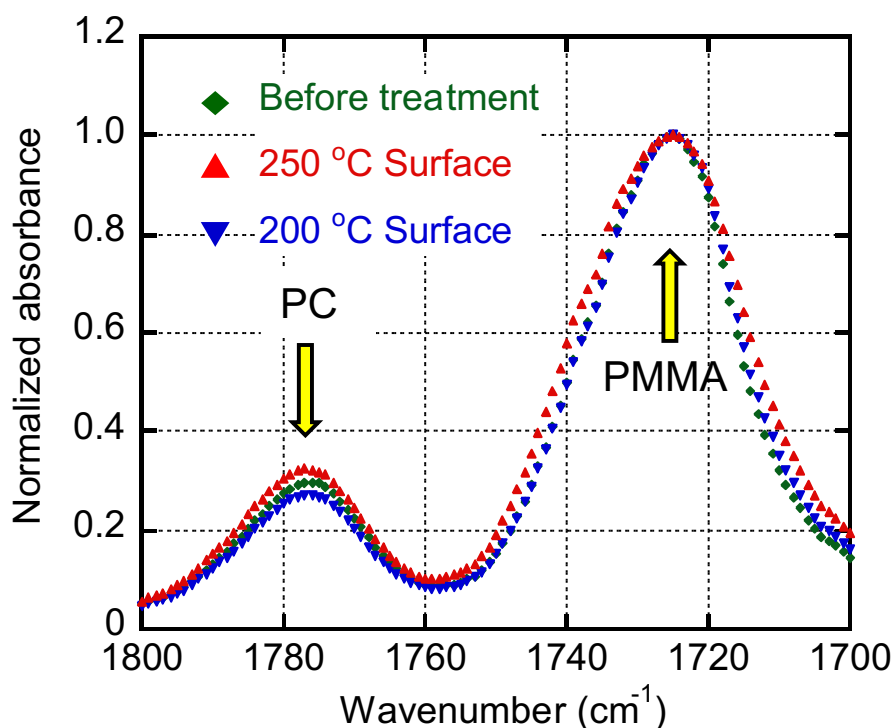


図 3.13 PMMA-H/PC-L (70/30) における温度勾配暴露前後の ATR-IR スペクトル  
温度勾配 200°C/250°C, 試験片の厚み 3 mm, 暴露時間 90 分間  
PMMA のカルボニルピーク強度で正規化

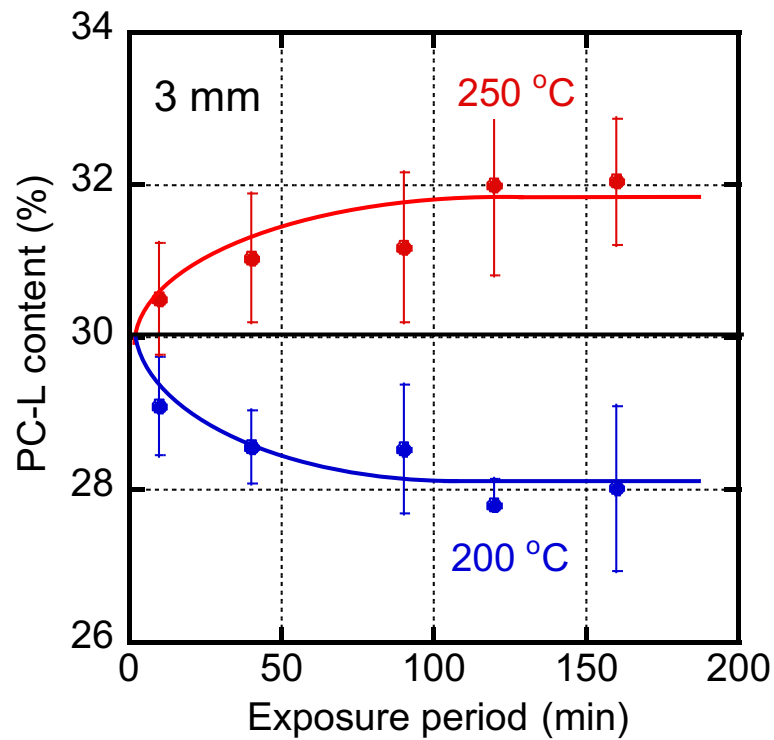


図 3.14 PMMA-H/PC-L (70/30) における PC-L 含有量の時間推移  
温度勾配は 250°C/200°C, 試験片の厚み 3 mm

両表面における PC-L 含有量の成長曲線を図 3.14 に示す。図 3.12 と同様に、長時間の曝露では PC-L 含有量は一定となり、すなわち平衡状態に達した。興味深いことに、両表面間の PC-L 含有量の差は図 3.12 に示した PC-H/PMMA-L (70/30) ブレンドにおける差とほぼ同じであった。

本研究で使用した PC および PMMA の熔融状態における密度  $\rho$  は、Jones らによって提案された  $T_g$  依存型の状態方程式を用いて推算した。Jones らは、Williams–Landel–Ferry (WLF) 理論と既報[35]の圧力-体積-温度 (PVT) 特性を基に、熔融状態における密度を、各ポリマーの  $T_g$  を用いて以下の式 (3.6) で記述できることを報告している [36]。

$$\rho = \frac{\rho_w}{\Phi_g}(1 - b) - \frac{a\rho_w T}{\Phi_g} \quad (3.6)$$

$$a = 3.8 \times 10^{-4} + \frac{0.069}{T_g} \quad (3.7)$$

$$b = \frac{3.560}{T_g} - 3.8 \times 10^{-4}T_g - 0.049 \quad (3.8)$$

ここで、 $\rho_w$  はファンデルワールス密度、 $\Phi_g$  は  $T_g$  における充填パラメータであり、それぞれの物質固有の定数である。なお、本研究では文献値を使用した[36]。式 (3.6) 中の係数  $a$  および  $b$  は、熔融熱膨張係数  $\alpha$  と  $T_g$  の経験的な相関関係より求まる係数である。本研究では、低分子量 PMMA による密度挙動の変化を可能な限り正確に反映させるため、PMMA-L の  $T_g$  には、DSC 測定によって得られた実測値（表 3.3 に記載）を上記の式に代入した。これにより算出された係数  $a$ 、 $b$  を式 (3.6) に適用することで、温度勾配暴露の実験温度域における低分子量 PMMA の熔融密度を求めた。

表 3.5 PC および PMMA の熔融状態における密度  $\rho$  の計算値

| 材料     | $T_g$ | $\rho_g$                   | $dp/dT$                               | $\rho_{\text{calc}}$ at 200°C | $\rho_{\text{calc}}$ at 250°C |
|--------|-------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|        | (K)   | (g cm <sup>-3</sup> ) [36] | (g cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ) | (g cm <sup>-3</sup> )         | (g cm <sup>-3</sup> )         |
| PMMA-L | 384.9 | 1.156                      | $-6.84 \times 10^{-4}$                | 1.075                         | 1.040                         |
| PC-H   | 423.8 | 1.154                      | $-6.45 \times 10^{-4}$                | 1.122                         | 1.090                         |

現時点では、温度勾配下での偏析挙動の駆動力を断定することは難しいが、表 3.5 に示した通り、PC と PMMA は温度勾配の範囲においてほぼ等しい密度を持つため、重力や対流によって偏析が誘起されることは考えにくい。この現象は Soret 効果に類似しているように見えるが、これほど高粘度の系で熱拡散が報告された例はない。さらに、移動の方向は化学種に依存せず、分子量によって決定されることが分かった。最も合理的な機序は自由体積の寄与である。多くの分子鎖末端を有する低分子量成分は大きな自由体積を必要とするため、高温側に存在することを好むものと考えられる。

本研究における濃度傾斜構造形成についての理解を深めるため、溶媒中をブラウン運動する非相互作用性の単純粒子の拡散理論を導入する。土井らによると、材料中のある座標における流束  $j$  は次式 (3.9、3.10) によって表すことができる[37]。

$$j = -\frac{1}{\zeta} c \frac{\partial}{\partial x} (k_B T \ln c + U) \quad (3.9)$$

$$\Leftrightarrow j = -\frac{k_B T}{\zeta} \nabla c - \frac{c}{\zeta} \left( k_B \ln c + \frac{\partial U}{\partial T} \right) \nabla T \quad (3.10)$$

ここで、 $c$  は濃度で  $k_B$  はボルツマン係数、 $\zeta$  は摩擦係数、 $U$  は外部ポテンシャル、すなわち外場から付与される温度によるポテンシャルである。 $k_B T \ln c + U$  は、非相互作用粒子の化学ポテンシャル  $\mu$  である。したがって、式 (3.10) は、流束  $j$  は化学ポテンシャルの空間勾配に比例することを示している。温度勾配（外場）下で、平衡状態において一定でなければならないのは濃度ではなく、化学ポテンシャルであることがわかる。また、式 (3.10) の第一項は濃度勾配  $\nabla c$  により駆動されるエントロピー項、第二項の温度勾配  $\nabla T$  により駆動されるエンタルピー項であることがわかる。式 (3.10) に

下記のような拡散係数および熱拡散係数を導入し、濃度  $c$  を濃厚溶液中の補正  $c(1-c)$  とし、質量化することで式 (3.1) が導かれる。

$$D \equiv \frac{k_B T}{\zeta} \quad (3.11)$$

$$D_T \equiv \frac{1}{\zeta} \left( k_B \ln c + \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad (3.12)$$

また、前述の溶媒中の単純化された粒子が存在する系全体の自由エネルギー  $A[c]$  は下記の式 (3.13) で表される。

$$A[c] \equiv \int dx c (k_B T \ln c + U) \quad (3.13)$$

これは、系中の化学ポテンシャルを空間全体で積分した値である。さらに、この自由エネルギー  $A$  の時間変化  $dA/dt$  は下記の式 (3.14) で表される。

$$\frac{dA}{dt} = - \int dx \frac{c}{\zeta} \left[ \frac{\partial}{\partial x} (k_B T \ln c + U) \right]^2 \quad (3.14)$$

これにより、自由エネルギー  $A$  は常に負、安定な方向に向かうことがわかる。化学ポテンシャルの時間変化は  $\nabla \mu$  ( $[\ ]$ 内) = 0 のときに  $dA/dt = 0$  となり、平衡状態に至る。平衡状態に達した時、式 (3.9、3.10) で表される流束  $j = 0$  となり、系中では式 (3.10) 第一項のエントロピー項と、第二項のエンタルピー項がつり合う。



本章において検討した高濃度な PC/PMMA ブレンド系における濃度傾斜構造形成の過程は、ここに示した単純粒子系の拡散理論と矛盾せず、定性的に説明可能である。仮にポリマーブレンド系において濃度傾斜構造が形成されないケースがあるとするれば、それは摩擦係数 $\zeta$ が過大であるために構造形成に長時間を要している（速度論的要因）か、あるいは温度勾配に対する化学ポテンシャルの応答が弱く、十分な熱拡散の駆動力が生じていない（熱力学的要因）可能性が考えられる。前者の速度論的要因は、具体的にはゼロせん断粘度  $\eta_0$  やからみ合い点間分子量  $M_e$  が挙げられる。 $\eta_0$  が大きい、あるいは  $M_e$  が小さい高粘度系では摩擦係数 $\zeta$ が過大となり、実験時間内での傾斜構造形成が観測できない。一方、後者の熱力学的要因は、各成分の自由体積の温度依存性の差が駆動力となると考えられる。 $T_g$  や分子量が近い成分同士の系では、化学ポテンシャルの温度応答が相殺し合い、濃度勾配は形成されないと予想される。

### 3.4 結論

本章では、PC と PMMA から構成される相溶性ブレンドを用い、その一方が低分子量である場合について、温度勾配下における偏析挙動を定量的に評価した。相溶性ブレンドを温度勾配下に曝露すると、相分離を示すことなく、低分子量ポリマーは高温側に、逆に他方は低温側に偏析した。低分子量ポリマーの含有量は最終的に両表面において一定値に達し、その値は試験片の厚みに依存せず一定であった。厚みの大きい試験片では平衡状態に至るまでに長時間を要したが、組成差そのものは試験片の厚みに依存せず、温度差によって決定された。したがって、組成勾配は温度勾配に比例することが示された。この現象は、ブレンド系の粘度が著しく高いにもかかわらず、相溶性溶媒で検出される Soret 効果に類似していると考えられる。さらに、移動方向は化学種には依存せず、分子量に依存していたことから、大きな自由体積を必要とする多数の鎖末端を有する低分子量ポリマーが偏析挙動の駆動力となっている可能性が高い。

この偏析挙動は表面改質への応用が可能であることを示唆している。実際、温度勾配下に曝露後、PMMA-L が高温側に富化することで、PC-H の表面硬度が改善された。

### 第3章 参考文献

- [1] Shen, M.; Bever, M. B. Gradients in polymeric materials. *J. Mater. Sci.* 1972, **7**, 741-746.
- [2] Koike, Y. High-bandwidth graded-index polymer optical fibre. *Polymer* 1991, **32**, 1737-1745.
- [3] Amirova, L.; Andrianova, K. Gradient polymeric materials based on poorly compatible epoxy oligomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 96-103.
- [4] Koike, K.; Mikeš, F.; Koike, Y.; Okamoto, Y. Design and synthesis of graded index plastic optical fibers by copolymeric system. *Polym. Adv. Technol.* 2008, **19**, 516-520.
- [5] Almasi, D.; Sadeghi, M.; Lau, W. J.; Roozbahani, F.; Iqbal, N. Functionally graded polymeric materials: a brief review of current fabrication methods and introduction of a novel fabrication method. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, **64**, 102-107.
- [6] Amirova, L. M.; Andrianova, K. A.; Amirova, L. R. Processing method, properties and application of functionally graded polymer materials based on the mixtures of poorly compatible epoxy resins. *Polym. Polym. Compos.* 2021, **29**, S611-S621.
- [7] Loknath, D.; Kumar, V. M. R. A review on processing and characterization of bulk functionally graded polymer materials. *Mater. Today: Proc.* 2022, **56**, 1192-1200.
- [8] Andrianova, K. A.; Sidorov, I. N.; Amirova, L. M. Modeling and study of properties distribution in graded polymer materials. *Results Eng.* 2023, **19**, 101299.
- [9] Do, Q. V.; Yamaguchi, M.; Washizu, K.; Mabuchi, T.; Tada, T. Hysteresis manifestation of graded rubber. *Polym. Adv. Technol.* 2024, **35**, e6216.
- [10] Do, Q.-V.; Vu, D. A.; Yamaguchi, M. Anomalous swelling behavior of graded rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2025, **142**, e56782.
- [11] Sako, T.; Ito, A.; Yamaguchi, M. Surface segregation during injection molding of polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend. *J. Polym. Res.* 2017, **24**, 89.
- [12] Moonprasith, N.; Tatsumichi, M.; Nakamura, K.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Hiraoka, T.; Yamaguchi, M. Preparation of graded materials for miscible polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends by segregation under shear flow. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023, **140**, e53258.
- [13] Datta, R.; Berressem, F.; Schmid, F.; Nikoubashman, A.; Virnau, P. Viscosity of flexible and semiflexible ring melts: Molecular origins and flow-induced segregation. *Macromolecules* 2023, **56**, 7247-7255.
- [14] Sako, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate. *Polym. J.* 2015, **47**, 576-579.
- [15] Iida, T.; Hasegawa, H.; Yamaguchi, M.; Matsumura, K.; Hayakawa, M.; Tsugawa, N. Development of gradient structure in miscible PMMA/PVDF blends under temperature gradient. *Polymer* 2025, **325**, 128298.
- [16] Rahman, M. A.; Saghir, M. Z. Thermodiffusion or Soret effect: Historical review. *Int. J. Heat Mass Transfer* 2014, **73**, 693-705.

- [17] Platten, J. K. The Soret effect: A review of recent experimental results. *J. Appl. Mech.* 2006, **73**, 5.
- [18] Morozov, K. I. Soret effect in molecular mixtures. *Phys. Rev. E* 2009, **79**, 031204.
- [19] de Gans, B. J.; Kita, R.; Wiegand, S.; Luettmmer-Strathmann, J. Unusual thermal diffusion in polymer solutions. *Phys. Rev. Lett.* 2003, **91**, 245501.
- [20] Kita, R.; Wiegand, S. Soret coefficient of poly(N-isopropylacrylamide)/water in the vicinity of coil-globule transition temperature. *Macromolecules* 2005, **38**, 4554-4556.
- [21] Siriprumpoonthum, M.; Mieda, N.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Segregation behavior of polyethylene with broad molecular weight distribution by annealing procedure in temperature gradient. *J. Polym. Res.* 2011, **18**, 2449-2453.
- [22] Schmidtke, B.; Hoffmann, M.; Lichtinger, A.; Rossler, E. A. Temperature dependence of the segmental relaxation time of polymers revisited. *Macromolecules* 2015, **48**, 3005-3013.
- [23] Tadmor, Z.; Gogos, C. G. *Principles of Polymer Processing*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2006.
- [24] Kyu, T.; Saldanha, J. M. Phase separation by spinodal decomposition in polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* 1998, **21**, 1021-1026.
- [25] Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Role of slow phase separation in assessing the equilibrium phase behaviour of PC-PMMA blends. *Polymer* 1991, **32**, 272-278.
- [26] Yamaguchi, M.; Nakamura, K.; Kimura, T.; Moonprasith, N.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Narita, T.; Hiraoka, T. Complicated structure change during capillary extrusion of binary blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate). *Materials* 2022, **15**, 2783.
- [27] Kim, W. N.; Burns, C. M. Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers. *Macromolecules* 1987, **20**, 1876-1882.
- [28] Kitabatake, S.; Janchai, K.; Yamaguchi, M. Pronounced shear-induced crystallization of polypropylene by addition of poly(methyl methacrylate). *Polymer* 2024, **307**, 127260.
- [29] Fox, T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, **1**, 123-127.
- [30] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Eds. *Polymer Handbook*, 4th ed.; Wiley: New York, 1999.
- [31] Takahashi, S.; Okada, H.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Optical properties of polymer blends composed of poly(methyl methacrylate) and ethylene-vinyl acetate copolymer. *Eur. Polym. J.* 2012, **48**, 974-980.
- [32] Toselli, M.; Veronesi, P.; Rocha, J.; Pilati, F. Enhancing the scratch resistance of polycarbonate with poly(ethylene oxide)-silica hybrid coatings. *Adv. Polym. Technol.* 2008, **27**, 117-126.

- [33] Seubert, C.; Nietering, K.; Nichols, M.; Wykoff, R.; Bollin, S. An overview of the scratch resistance of automotive coatings: Exterior clearcoats and polycarbonate hardcoats. *Coatings* 2012, **2**, 221-234.
- [34] Kyriacos, D. Polycarbonates. In *Brydson's plastics materials*, 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; Chap. 17.
- [35] Zoller, P.; Walsh, D. *Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.
- [36] Jones, T. G. J.; Craster, R. V. Relating free volume, density and the Williams-Landel-Ferry equation in polymers. *Polymer* 2025, **339**, 129124.
- [37] M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986.

## 第4章 CPE と PC を含む相溶性ポリマーブレンドの構造変化

### 4.1 緒言

本論文では、ポリカーボネート (PC) を基盤とする相溶性ポリマーブレンドを対象に、透明性を維持しながら新たな機能制御手法を確立することを目指してきた。第2章では、PC とコポリエステル (CPE) のブレンドが全組成範囲で固体状態および熔融状態のいずれにおいても相溶し、透明性と優れた力学的靱性を両立することを明らかにした。また、ブレンド比に応じてガラス転移温度  $T_g$  や熔融粘度を広範に制御可能であることを示した。続く第3章では、PC とポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなる相溶性ブレンドを用い、温度勾配を駆動力とした濃度傾斜構造の形成が表面硬度の向上にも繋がる有用な手法であることを示した。この PC/PMMA ブレンドにおける偏析挙動は、化学種ではなく分子量に依存しており、より多くの分子鎖末端を持つ低分子量成分が、大きな自由体積を求めて高温側に移行することが駆動力であると推察された。また、この系が高分子量の高粘度溶融体であるにもかかわらず、低分子の溶液系で見られる Soret 効果に類似した熱拡散が生じることが示された。

本章では、第3章で見出された温度勾配を駆動力とする濃度傾斜構造の形成が、他の高分子ブレンド系においても普遍的に適用可能な手法であるかを検証する。材料には、第2章で基礎物性や相溶性を明らかにした PC と CPE を含む相溶性ブレンドを採用した。具体的には CPE をベースとした組成を選択し、PC/PMMA 系と同様に温度勾配下に曝した後の成分偏析挙動を評価した。

CPE/PC ブレンドで検討する意義は、第3章で考察した熱拡散のメカニズムの妥当性を検証する上で非常に重要である。第3章では、濃度傾斜構造の形成には速度論的要因 (系の粘度や摩擦係数に基づく拡散速度) と熱力学的要因 (成分間の自由体積の温度依存性の差に基づく化学ポテンシャルの勾配) の双方が関与すると述べた。第2章で示した通り、CPE/PC ブレンドには強いからみ合いや成分間の相互作用を有している

ことが示唆された。そのため、分子移動に対する摩擦係数が大きく、速度論的に偏析が遅延する可能性がある。

本章では、温度勾配下に曝した後の試料の両表面の組成を赤外分光法を用いて評価し、濃度傾斜構造の有無を確認した。結論を先取りして述べれば、本実験条件下の PC/CPE ブレンドには PC/PMMA 系で観測されたような明瞭な濃度傾斜構造の形成は確認されなかった。本章ではこの結果をもとに、高分子溶融体において温度勾配により誘起される偏析挙動が生じるための要件について、速度論的および熱力学的な観点から考察を深めた。これにより、相溶性ポリマーブレンドにおける濃度傾斜構造の形成メカニズムの全体像をより明確にし、今後の本手法による機能性材料設計に向けた知見を拡充する。

## 4.2 実験

### 4.2.1 材料

ポリ (1,4-シクロヘキサジメタノール-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール-テレフタレート) (CPE)、および分子量の異なるビスフェノール A ポリカーボネート (PC-L、PC-M) には市販の試料を用いた。これらの材料のメーカーや数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、Z 平均分子量  $M_z$  を表 4.1 に示した。論文全体で材料の呼称を統一するため、本章の高分子量体は「PC-M」(第 2 章の PC-M と同一) とした。また、第 2 章とは異なり、ブレンドの呼称はベースとなる CPE から順にした「CPE/PC」とした。PC-L および PC-M に共通の事象を述べる場合、あるいは一般論としてのポリカーボネートを指し示す場合には分子量の区別を付けず PC と記した。

表 4.1 CPE および PC の詳細

| 試料   | グレード<br>メーカー                                            | $M_n$             | $M_w$             | $M_z$             | $M_w/M_n$ |
|------|---------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| CPE  | Tritan <sup>TM</sup> TX1001<br>Eastman Chemical Company | $2.5 \times 10^4$ | $6.9 \times 10^4$ | $1.7 \times 10^5$ | 2.1       |
| PC-L | Iupilon <sup>TM</sup> AL-071<br>三菱エンジニアリングプラスチックス       | $4.8 \times 10^3$ | $8.9 \times 10^3$ | $1.5 \times 10^4$ | 1.9       |
| PC-M | Iupilon <sup>TM</sup> S3000<br>三菱エンジニアリングプラスチックス        | $1.7 \times 10^4$ | $4.4 \times 10^4$ | $7.3 \times 10^4$ | 2.1       |



CPE および PC-L、PC-M の数平均分子量  $M_n$  および重量平均分子量  $M_w$ 、Z 平均分子量  $M_z$  は、標準試料にポリスチレンを、移動相溶媒にクロロホルムを、カラムに K806M および K802（それぞれ Shodex）を使用したサイズ排除クロマトグラフィー（Prominence, 島津製作所）により測定した。

CPE のモノマー組成は、試料をヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解させた後、 $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴測定（AVANCEIIIHD400MHz, ブルカージャパン）により決定した。

表 4.2 CPE のモノマー組成

| モノマー残基の種類                     | 含有比率<br>(mol%) |
|-------------------------------|----------------|
| テレフタル酸                        | 52.8           |
| 1,4-シクロヘキサンジメタノール             | 36.7           |
| 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール | 10.5           |

#### 4.2.2 サンプル調製

ポリマーは 80°C で 4 時間の真空乾燥を行った後、インターナルミキサー（HAAKE PolyLab OS, Thermo Fisher Scientific）を用いて熔融ブレンドを行った。熔融ブレンドは、260°C でローター回転速度は 100 rpm、時間は 3 分間とした。PC-L および PC-M の重量分率は 20 wt%とした。以降、このブレンドを CPE/PC-L または CPE/PC-M と表し、続く括弧（ ）内に両ポリマーの重量分率を表した。

得られたポリマーブレンドは再度 80°C で 4 時間の真空乾燥を行った後、圧縮成形機（MH10, 井元製作所）を用いて厚さ 2 mm の板状に成形した。材料はまず 260°C で 4 分間予熱し、その後 10 MPa の圧力を 2 分間加えた。その後、成形物を 25°C で急冷した。

温度勾配下への曝露は、上部および下部の熱盤の温度を個別に制御できる圧縮成形機（MH10, 井元製作所）を用いて行った。スペーサーには、熱伝導を最小化するために厚さ 1 mm のポリテトラフルオロエチレンシート（PTFE）を用い、中央に 2 cm × 2 cm の正方形の穴を設けた。厚み 2 mm の試料を下部（低温側）の熱盤上で前記 PTFE の穴に静置して 4 分間予熱し、続けて上部（高温側）の熱盤を接触させ、極僅かな圧力で前記の正方形の穴の中で厚みを 2 mm から 1 mm になるように試料を圧縮した。厚みが 1 mm に達した時点から所定時間、温度勾配下に曝した後、直ちに 15°C で急冷した。

#### 4.2.3 測定方法

##### 溶融状態における動的せん断弾性率の角周波数依存性

溶融状態における動的せん断弾性率の角周波数依存性は、コーン・プレート型レオメーター（MCR301, Anton Paar）を用いた。周波数範囲は  $0.1 \text{ rad s}^{-1}$  から  $628 \text{ rad s}^{-1}$  で、窒素雰囲気下で  $230^{\circ}\text{C}$  および  $250^{\circ}\text{C}$ 、 $280^{\circ}\text{C}$  の各温度を測定した。直径  $25 \text{ mm}$ 、角度  $2^{\circ}$  のコーンを使用した。

##### 固体状態における動的引張弾性率の温度依存性

固体状態における動的引張弾性率の温度依存性は、動的粘弾性測定機（RSA-G2, TA Instruments）により測定した。窒素雰囲気下で周波数は  $10 \text{ Hz}$ 、温度範囲は  $-150^{\circ}\text{C}$  から  $150^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  とした。試料は圧縮成形フィルムから切り出した幅  $3 \text{ mm}$ 、厚さ  $600 \mu\text{m}$  の矩形片を用いた。チャック間距離は  $20 \text{ mm}$  とした。再現性が良好であったため、各サンプルについて測定は1回のみ行った。

##### 示差走査熱量測定

示差走査熱量計（DSC Q200, TA Instruments）を用い、温度変調測定および通常の昇温測定を行った。温度変調測定は、試料を  $20^{\circ}\text{C}$  から  $260^{\circ}\text{C}$  まで昇温速度  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 、温度振幅  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、変調周期  $60 \text{ s}$  の条件で加熱した。通常の昇温測定は、試料を  $20^{\circ}\text{C}$  から  $260^{\circ}\text{C}$  まで昇温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で加熱し、その後降温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $20^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、最後に再度  $260^{\circ}\text{C}$  まで昇温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で加熱した。

## 赤外分光測定

温度勾配下に曝した後の試料両面の赤外分光測定は、フーリエ変換赤外分光計（FT/IR-6100, 日本電子）を用いて全反射（ATR）モード、室温の窒素雰囲気下で測定した。ATR のプリズムにはダイヤモンド（屈折率 2.4）を使用した。

溶融状態におけるポリマーブレンドの赤外分光測定は、フーリエ変換赤外分光計（Cary 670, Agilent Technologies）にシールド加熱ダイヤモンド ATR システム（Golden Gate, Specac）を取り付け、全反射（ATR）モード、250°C の窒素雰囲気下で測定した。ATR のプリズムにはダイヤモンド（屈折率 2.4）を使用した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 CPE と PC-L の相溶性

第2章で示したように、CPE/PC-M (80/20) を含め、CPE と PC-M は任意のブレンド比率で固体及び熔融状態における相溶性を示すことを述べた。しかしながら PC-L を用いた CPE/PC-L (80/20) に関しては未検討であり、本研究では温度勾配の検証に先立ち相溶性の評価を行った。

図 4.1 は、せん断貯蔵弾性率  $G'$  および損失弾性率  $G''$  の角周波数依存性に関する合成曲線を示している。基準温度  $T_r$  は  $250^{\circ}\text{C}$  とした。CPE/PC-L (80/20) の  $G'$  および  $G''$  は、純粋な CPE と比較して低い値を持つことが分かった。分子量の低い PC-L 添加の影響によるものと考えられる。 $G'$  曲線の低周波数領域においてショルダーピークは見られず、終端緩和領域に特有の  $G' \propto \omega^2$  および  $G'' \propto \omega$  となる挙動が観測された。第2章で述べた PC-M/CPE と同様に、CPE/PC-L (80/20) も相分離に起因する長時間緩和機構が存在しないことを示しており、 $250^{\circ}\text{C}$  において相溶していることが確認された。

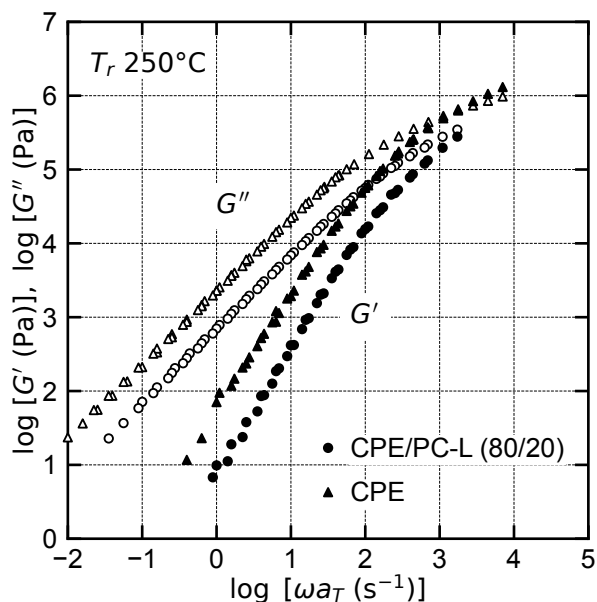


図 4.1 CPE/PC-L (80/20) および CPE の  $G'$  および  $G''$  の角周波数  $\omega$  依存性

基準温度  $T_r$   $250^{\circ}\text{C}$

図 4.2 にはシフトファクター $a_T$ の温度依存性を示した。溶融粘弾性における  $\log a_T$  はアレニウス式に従うことが確認され、このことから CPE/PC-L (80/20) ブレンドの  $a_T$  は測定温度範囲全体にわたり、温度-時間換算則の破綻は認められないと言える。

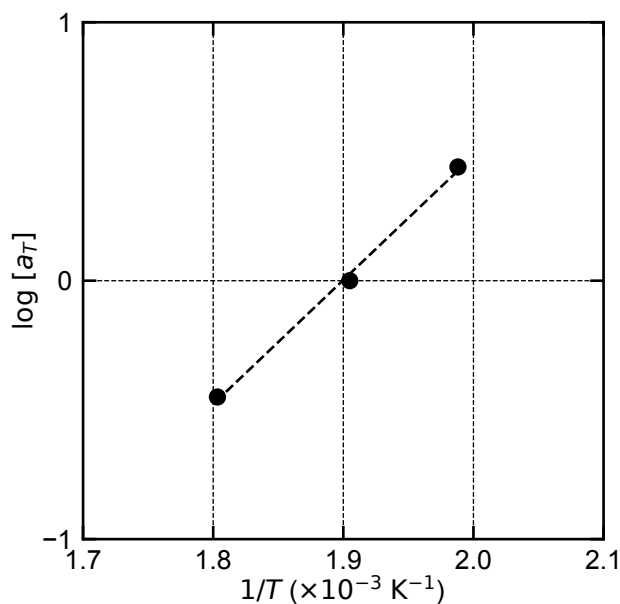


図 4.2 CPE/PC-L (80/20) のシフトファクター $a_T$ の温度依存性  
基準温度  $T_r$  250°C, 破線は最小二乗法による線形近似  $R^2 = 0.999$

表 4.3 CPE/PC-L (80/20) の溶融粘弾性特性 (基準温度  $T_r$  250°C)

| 材料                 | $\eta_0$<br>(Pa s) | $J_e^0$<br>( $10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ ) | $\tau_W$<br>( $10^{-2} \text{ s}$ ) | $E_a$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|--------------------|--------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| CPE/PC-L (80/20)   | 691                | 12.9                                     | 0.90                                | 92                                |
| CPE/PC-M (80/20) * | 1730               | 7.56                                     | 1.31                                | 114                               |
| CPE*               | 2250               | 6.46                                     | 1.45                                | 124                               |

\*CPE/PC-M (80/20) , CPE は第 2 章-表 2.4 を転載

固体状態における動的粘弾性特性を図 4.3 に示す。 $E'$ は PC-L の添加で増大し、第 2 章と同様の傾向が得られた。図に見られるようにガラス-ゴム転移に対応する  $E''$ ピークは明瞭な単一のピークとして検出され、CPE/PC-L (80/20) が相溶していることが示唆された。しかしながら純粋な CPE と  $E''$ ピーク温度にほとんど変化が見られないためさらなる詳細な確認が必要である。この要因としては CPE と PC-L の  $T_g$ が極めて近いためであると考えられる。

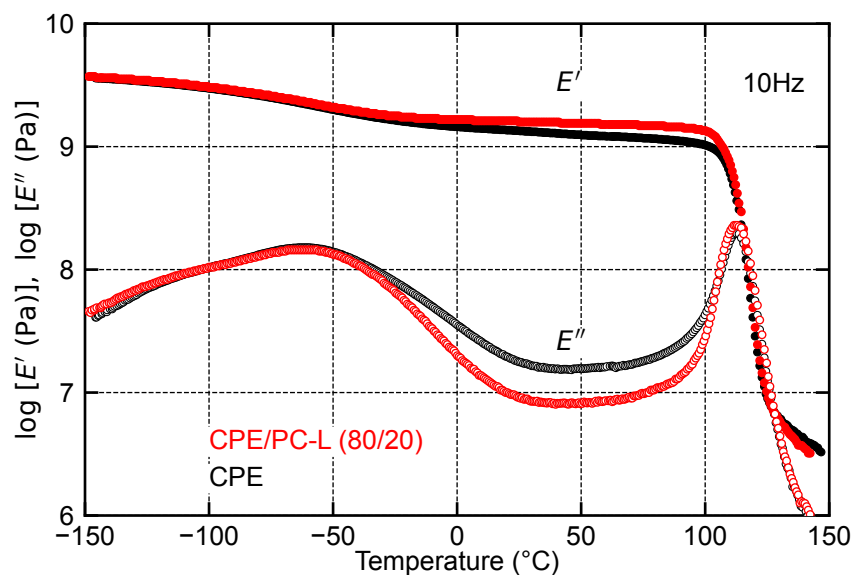


図 4.3 CPE/PC-L (80/20) および CPE の  $E'$ および  $E''$ の温度依存性  
昇温速度  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 10 Hz

固体状態の相溶性のさらなる評価として示差走査熱量測定（DSC）を行った結果を図 4.4 に示した。一度熱履歴を消去した後の第二昇温曲線を示している。CPE/PC-L

（80/20）および純粋な CPE、PC-L は単一のガラス-ゴム転移挙動を示した。各ポリマーのガラス-ゴム転移温度  $T_g$  と、式（4.1）に示す Fox 式より算出した  $T_g$ （表 4.4）が非常によく一致したことから、CPE/PC-L（80/20）は固体状態において相溶していると言える。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g-1}} + \frac{w_2}{T_{g-2}} \quad (4.1)$$

ここで、 $w_i$  および  $T_{g-i}$  は、それぞれ  $i$  成分の重量分率およびガラス転移温度を示す。

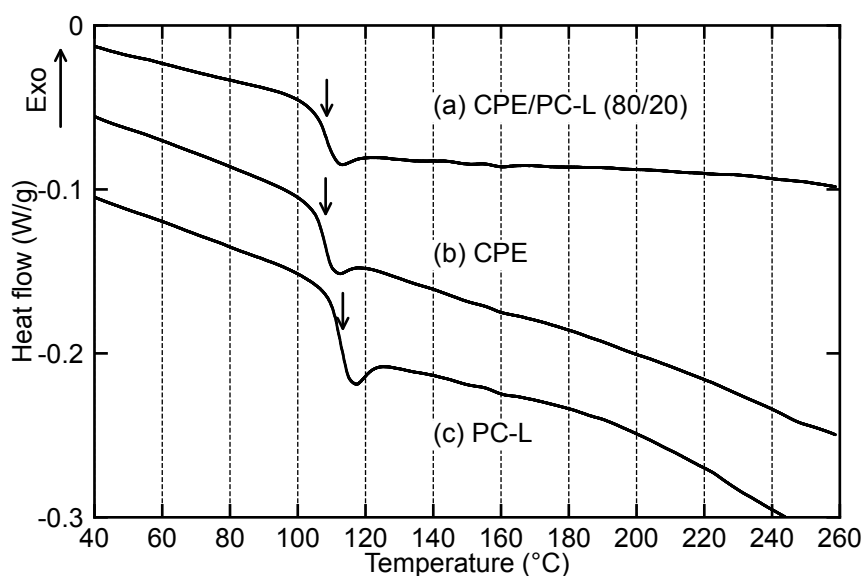


図 4.4 CPE/PC-L（80/20）および CPE、PC-L の DSC 曲線

(a) CE/PC-L（80/20）      (b) CPE      (c) PC-L

昇温速度  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，第二昇温



表 4.4 CPE/PC-L (80/20) および CPE、PC-L の  $T_g$

| 材料               | $T_{g-DSC}$<br>(°C) | $T_{g-calc.}^*$<br>(°C) |
|------------------|---------------------|-------------------------|
| CPE/PC-L (80/20) | 108.5               | 108.4                   |
| CPE              | 107.6               | -                       |
| PC-L             | 111.9               | -                       |

\*Fox 式より算出

温度勾配条件決定のため、ベースとなる CPE の熱的構造変化を更に調べた。図 4.5 に、純粋な CPE の温度変調 (TM) DSC 測定から得られた昇温曲線を示す。この測定では、温度勾配下に長時間静置することを想定し、図 4.4 に示した通常の DSC 測定 (昇温  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) に比べて昇温速度を遅くした (同  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )。TMDSC 測定では、全熱流を熱容量の変化に起因する可逆熱流成分と、速度論的な過程に起因する不可逆熱流成分に分離することができる。本測定のリバース熱流曲線において、 $110^{\circ}\text{C}$  付近にガラス転移温度  $T_g$  が観測された。これは図 4.4 で観測された  $T_g$  に対応している。ガラス-ゴム転移は、昇温に伴う高分子鎖のミクロなブラウン運動の励起による熱容量 ( $C_p$ ) の可逆変化であり、図 4.5 (b) Reversible flow として検出される[1, 2]。一方、図 4.5 (c) Non-reversible flow においては、 $190^{\circ}\text{C}$  付近に発熱ピークが、 $240^{\circ}\text{C}$  付近に吸熱ピークがそれぞれ観測された。これらは昇温過程において生じる冷結晶化、およびその結晶の融解であると考えられる。結晶化や非平衡状態における融解のような、時間依存性を伴う不可逆な相転移や熱反応は、不可逆成分として現れる[1, 2]。ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリトリメチレンテレフタレート (PTT)、本章の CPE 同様に 1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含む他のコポリエステルにおいて

も同様の結晶化および融解挙動が報告されており[2-5]、本章で扱った CPE においても類似の結晶化が起きていると推測される。

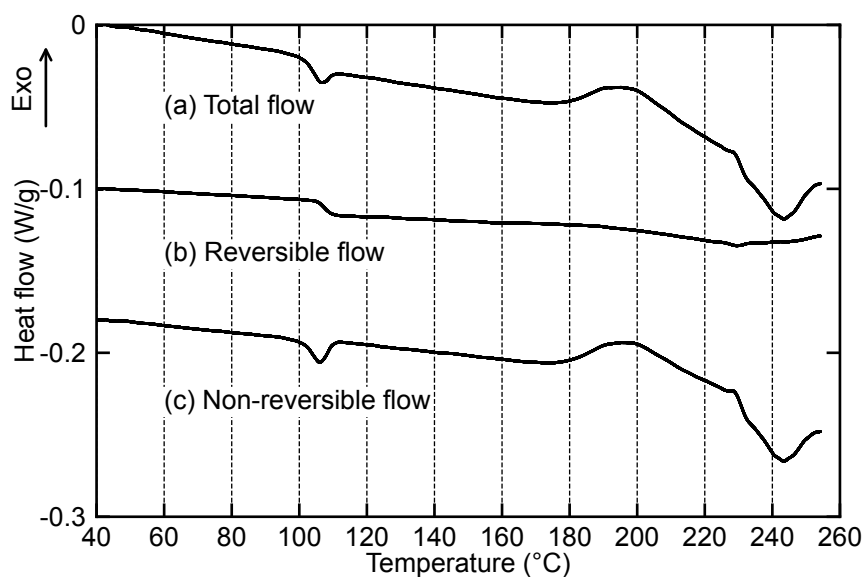


図 4.5 CPE の TMDSC 曲線

(a) Total flow (b) Reversible flow (c) Non-reversible flow  
昇温速度  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 第一昇温, 温度振幅  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 変調周期 60 s

こうした結晶化挙動から、温度勾配条件を  $240^{\circ}\text{C}$  以下に設定した場合には長時間の加熱により CPE の結晶化が進行し、これにより系内の成分が偏在する恐れがある。この場合、本検証で想定している溶融状態下におけるポリマーの拡散現象とは異なる挙動である。したがって、温度勾配条件は低温側を CPE の結晶融点を超える  $250^{\circ}\text{C}$ 、高温側を  $300^{\circ}\text{C}$  と設定した。

#### 4.3.2 温度勾配下における偏析挙動

図 4.6 は、CPE/PC-L (80/20) の厚み 1 mm の試料を、上の熱盤 300°C、下の熱盤 250°C の温度勾配下に 20 分間曝した後の試料両表面の ATR-IR スペクトルを示している。本実験では、表面における PC 含有量を比較するために、吸収強度を CPE 中のカルボニル基の吸収強度で規格化した。本章の CPE 同様に 1,4-シクロヘキサンジメタノール残基を含むコポリエステル中のカルボニル基の伸縮振動吸収が  $1710\text{ cm}^{-1}$  に生じる例が報告されている[4]。さらに純粋な CPE のスペクトルと比較することで、CPE/PC に生じた  $1710\text{ cm}^{-1}$  から  $1720\text{ cm}^{-1}$  のピークは CPE 中のカルボニル基の伸縮振動に帰属される。 $1770\text{ cm}^{-1}$  から  $1780\text{ cm}^{-1}$  に生じたピークは PC-L および PC-M 中のカルボニル基の伸縮振動に帰属される[6, 7]。

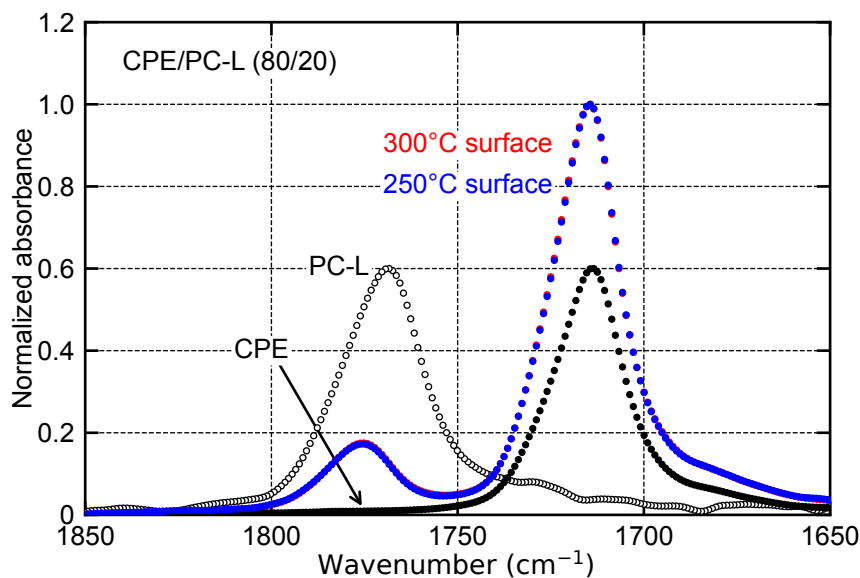


図 4.6 CPE/PC-L (80/20) ブレンドの温度勾配前後の正規化 ATR-IR スペクトル  
純粋な CPE および PC-L は吸収強度が 0.6 となるように正規化  
温度勾配 250°C/300°C, 試料の厚み 1 mm, 暴露時間 20 分

図 4.7 に、PC 中のカルボニル伸縮振動ピークの吸収強度から算出した、高温側および低温側の PC 含有量の時間推移を示した。参考として温度勾配下に曝す前の PC 含有量も 0 分としてプロットした。PC-L 含有量の算出は、CPE/PC-L (90/10) および (80/20) 、 (70/30) の PC 中のカルボニル基の吸収強度から、PC 含有量対吸収強度の検量線；式 (4.2) を作成し、温度勾配後の吸収強度を検量線に照らし合わせることで算出した。CPE/PC-M も同様の手順で検量線；式 (4.3) を作成し PC-M 含有量を算出した。

$$C_{PC-L} = 114.5 \times I + 0.41 \quad (R^2 = 0.998) \quad (4.2)$$

$$C_{PC-M} = 129.8 \times I - 0.53 \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.3)$$

ここで、 $C_{PC}$  は PC 含有量、 $I$  は ATR-IR 測定におけるカルボニル吸収強度を示す。

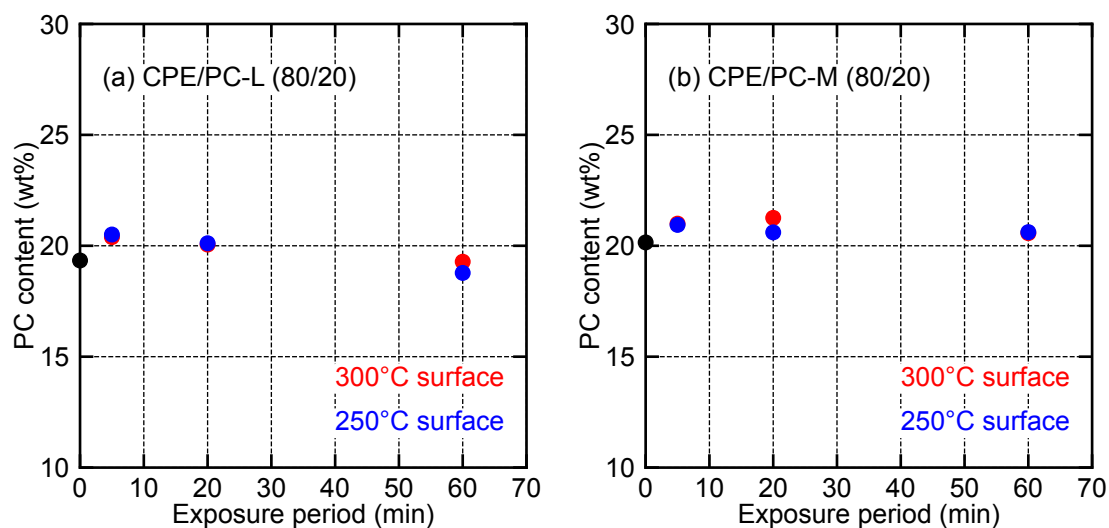


図 4.7 温度勾配下後の CPE/PC 中の PC 量の時間推移

(a) CPE/PC-L (80/20) (b) CPE/PC-M (80/20)

温度勾配 250°C/300°C, 試料の厚み 1 mm

表 4.5 温度勾配下後の PC 含有量

| 材料               | 0 分   | 5 分        | 20 分       | 60 分       |
|------------------|-------|------------|------------|------------|
| CPE/PC-L (80/20) | 300°C | 20.4 ± 0.2 | 20.1 ± 1.1 | 19.3 ± 1.1 |
|                  | 250°C | 20.5 ± 0.2 | 20.1 ± 0.4 | 18.8 ± 0.6 |
| CPE/PC-M (80/20) | 300°C | 21.0 ± 0.4 | 21.3 ± 0.5 | 20.6 ± 0.6 |
|                  | 250°C | 20.9 ± 0.8 | 20.6 ± 0.5 | 20.6 ± 0.7 |

平均値 ± 標準偏差, 測定数 N=5/1 試料

図 4.6 および図 4.7 より明らかなように、CPE/PC-L ブレンドを温度勾配下に 60 分間曝した場合であっても、高温側および低温側における PC 含有量にほとんど違いは見られず、濃度傾斜構造は形成されなかった。高粘度な PC-M を配合したブレンドだけでなく、第 3 章で偏在が確認された PC-L を配合したブレンドであっても、CPE をベースとしたブレンドでは濃度傾斜構造が形成されなかった。

図 4.6 から、CPE および PC-L 両ポリマーのカルボニル基の伸縮振動ピークが、ブレンドによって高波数へシフトしていることが分かる。これは、CPE あるいは PC-L の自己相互作用が、ブレンドによって異種ポリマー間の相互作用へと置き換わっていることを意味する。Aravind らは、PTT と PC のブレンドにおいて、異種高分子鎖間の相互作用がカルボニル基のピークシフトを引き起こすことを報告している[8]。また、Paez-Amieva ら、ポリエステルと PC のセグメント間に生じる相互作用が構造的な相乗効果をもたらし、スペクトル挙動に影響を与えることを指摘している[9]。このような振動数の変化は、Galbiati らが理論的に導き出した通り、隣接するカルボニル基間に生じる双極子-双極子相互作用を反映したものであると考えられる[10]。すなわち、本研究で扱う CPE と PC 間においても強い双極子-双極子相互作用が働いており、これが均一混合状態を熱力学的に強く安定化させる引力として機能したと考えられる。

図 4.8 は、250°C の溶融状態における CPE/PC-M (80/20) の ATR スペクトルを示している。固体状態と同様に、1710  $\text{cm}^{-1}$  から 1720  $\text{cm}^{-1}$  に生じたピークは CPE 中の、1770  $\text{cm}^{-1}$  から 1780  $\text{cm}^{-1}$  に生じたピークは PC-L および PC-M 中のカルボニル基の伸縮振動にそれぞれ帰属される[12, 14]。CPE/PC-M (80/20) ブレンドは溶融状態においても、各カルボニル基の伸縮振動ピークが高波数へシフトしていることが分かる。すなわち、溶融状態においても CPE および PC 中のカルボニル基間には双極子-双極子相互作用が働いているといえる。

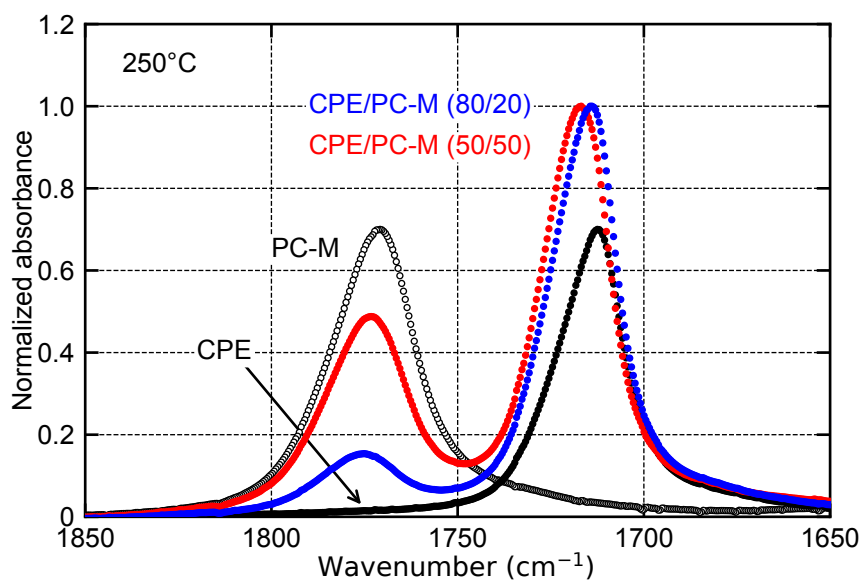


図 4.8 CPE/PC-M ブレンドの 250°C における正規化 ATR-IR スペクトル  
純粋な CPE および PC-L は吸収強度が 0.6 となるように正規化

表 4.6 CPE/PC-M (80/20) の 250°C におけるカルボニル基吸収波数

| 材料               | PC 由来<br>(cm <sup>-1</sup> ) | CPE 由来<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|
| CPE              | -                            | 1712                          |
| CPE/PC-M (80/20) | 1775                         | 1714                          |
| CPE/PC-M (50/50) | 1773                         | 1717                          |
| PC-M             | 1769                         | -                             |

平均値, 試験数 N = 5

第 3 章では、溶媒中をブラウン運動する単純粒子の拡散をモデルとして、濃度傾斜構造の形成に関する考察を述べた。そのモデルでは系内における物質移動を表す流束  $j$  は式 (4.4) によって表される。

$$j = -\frac{k_B T}{\zeta} \nabla c - \frac{c}{\zeta} \left( k_B \ln c + \frac{\partial U}{\partial T} \right) \nabla T \quad (4.4)$$

ここで、 $c$  は濃度で  $k_B$  はボルツマン係数、 $\zeta$  は摩擦係数、 $U$  は外部ポテンシャル、すなわち外場から付与される温度によるポテンシャルである。この式に従うと流束  $j$  は第一項（エントロピー項）と第二項（エンタルピー項）の拮抗によって記述される。濃度傾斜構造が形成されない要因として、摩擦係数  $\zeta$  の過大さに起因する速度論的要因、あるいは温度に対する化学ポテンシャルの応答が弱いことによる熱力学的要因を指摘した。本章で検討した CPE/PC-L 系は、表 4.3 に示す通り、第 3 章で偏析が確認された PC-H/PMMA-L 系に比べてゼロせん断粘度  $\eta_0$  や緩和時間  $\tau_w$  が小さく、ブレンド全体の流動性に優れている。溶液系においても Soret 効果が明瞭に観察される事実を鑑み

ると、活発な分子運動が偏析を阻害するとは考えにくく、摩擦係数 $\zeta$ の増大といった速度論的な制限は偏析抑制の主因から除外すべきであると考ええる。一方、本章の PC-L は CPE に比べて著しく分子量が低く、多数の分子鎖末端を有するため大きな自由体積を要求する。したがって、PC-L を高温側へ駆動する熱力学的な力は生じているはずである。それにもかかわらず偏析が進行しなかった理由は、CPE/PC ブレンドにおける熱力学的な相互作用の強さの違いに帰結する。第 3 章の PC/PMMA ブレンドは ATR-IR スペクトル (図 3.10) で分かるようにカルボニル基のピーク波数のシフト、すなわち相互作用が微弱であることが示唆された。一方で、本章の CPE/PC ブレンドでは図 4.8 で確認されたように、カルボニル基間に強い特異的相互作用が働いている。この異種高分子間を結びつける強い引力が、均一な混合状態を熱力学的に極めて安定化させるように働き、自由体積差を駆動力として PC-L が高温側へ移動しようとする力を完全に上回った結果、成分の偏りを生む流束が相殺されたと結論付けられる。



#### 4.4 結論

本章では、CPE と低分子量 PC (PC-L) から構成される相溶性ポリマーブレンドを用いて、温度勾配下における偏析挙動を評価した。動的粘弾性や DSC 測定により両成分が広い温度範囲で相溶していることを確認した上で、熔融状態において温度勾配下に曝露したが、明瞭な濃度傾斜構造の形成は確認されなかった。CPE/PC ブレンドは流動性に優れており、過大な摩擦による速度論的な制限が偏析を阻害したとは考えにくい。したがって偏析が進行しなかった主因は、成分間に働く熱力学的な相互作用の強さにあると結論付けられる。高温下での ATR-IR 測定においてカルボニル基間の特異的相互作用が確認されており、この異種高分子間を結びつける強い引力が、均一な混合状態を熱力学的に極めて安定化させたと考えられる。結果として、この熱力学的な安定化が、自由体積差を駆動力とする偏析の流束を相殺し、濃度傾斜構造の形成を抑制したことが示唆される。

#### 第4章 引用文献

- [1] Simon, S. L. Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application. *Thermochim. Acta* 2001, **374**, 55-71.
- [2] Okazaki, I.; Wunderlich, B. Reversible melting in polymer crystals detected by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Macromolecules* 1997, **30**, 1758-1764.
- [3] Kim, H. N.; Park, D.; Youm, J. S.; Jang, B.; Kim, J. C. Effect of dimethyl 1,4-cyclohexane dicarboxylate on mechanical properties and crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate) co-polymer. *Macromol. Res.* 2019, **27**, 182-190.
- [4] Hussain, F.; Park, S.; Jeong, J.; Kang, S.-J.; Kim, J. Structure-property relationship of poly(cyclohexane 1,4-dimethylene terephthalate) modified with high trans-1,4-cyclohexanedimethanol and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, **137**, 48950.
- [5] Pyda, M.; Wunderlich, B. Reversible and irreversible heat capacity of poly(trimethylene terephthalate) analyzed by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2000, **38**, 622-631.
- [6] Moonprasith, N.; Tatsumichi, M.; Nakamura, K.; Kida, T.; Tsubouchi, K.; Hiraoka, T.; Yamaguchi, M. Preparation of graded materials for miscible polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends by segregation under shear flow. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023, **140**, e53258.
- [7] Sako, T.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate. *Polym. J.* 2015, **47**, 576-579.
- [8] Aravind, I.; Eichhorn, K.-J.; Komber, H.; Jehnichen, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Ahn, K. H.; Grohens, Y.; Stamm, M.; Thomas, S. A study on reaction-induced miscibility of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends. *J. Phys. Chem. B* 2009, **113**, 1569-1578.
- [9] Paez-Amieva, Y.; Martín-Martínez, J. M. Understanding the interactions between soft segments in polyurethanes: structural synergies in blends of polyester and polycarbonate diol polyols. *Polymers* 2023, **15**, 4494.
- [10] Galbiati, E.; Del Zoppo, M.; Tieghi, G.; Zerbi, G. Dipole-dipole interactions in simple esters and in liquid-crystal polyesters. *Polymer* 1993, **34**, 1806-1810.

## 第5章 総括

本研究では、ポリカーボネート (PC) を基盤とする相溶性ポリマーブレンドにおいて、透明性と力学特性の両立、さらに新たな機能制御手法の確立を目的とした。そのため、(1) PC/コポリエステル (CPE) ブレンドにおける相溶性と物性制御、(2) PC/PMMA ブレンドにおける温度勾配を駆動力とした濃度傾斜構造形成、という二つの異なる観点から体系的に検討を行った。

第2章では、PC と CPE からなる透明性ブレンドフィルムの熱的・力学的・粘弾性的特性を詳細に解析した。その結果、PC/CPE 系は全組成領域で相溶性を示し、相分離による光散乱を生じない透明なフィルムが得られた。ガラス転移温度  $T_g$  は Fox 式に従い、混合の熱力学的理論と整合した挙動を示した。力学特性の観点からは、CPE の添加量に応じてヤング率と降伏応力が低下し、破断ひずみが増加する明確な相関が得られた。これは、CPE の導入による絡み合い点間分子量  $M_e$  の低下に起因する。特に  $M_e$  の減少は応力分散を促進し、高い靱性をもたらす要因となる。これらの結果から、化学反応を介さずに熔融混合するだけで、透明かつ高靱性の新規なガラス状ポリマーブレンドを得られることを示した。さらに、ブレンド比の制御によって  $T_g$  や熔融粘度、弾性率を任意に調整できることから、射出成形や延伸など多様な加工プロセスへの適用性も高いことを明らかにした。

第3章では、PC とポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなる相溶性ブレンドを用い、温度勾配を駆動力とした偏析挙動を調査・検討した。まず、動的粘弾性測定および DSC 測定により、PC-H/PMMA-L および PMMA-H/PC-L ブレンドの両材料系が単一のガラス転移を示すことを確認し、広い温度範囲で相溶していることを明らかにした。温度勾配印加後の ATR-IR 測定の結果、PC-H/PMMA-L ブレンドでは、低分子量である PMMA が高温側に偏析し、逆に低温側では PC に富んだ。平衡状態に達した後の PMMA-L 含有量は試験片の厚みに依存せず、温度差によって決定された。これは、温

度場により濃度傾斜構造が形成されることを意味する。また、偏析後の高温側表面では PMMA-L 濃度の増加によりマルテンズ硬さが向上し、偏析が表面改質手法として有効であることを示した。同様に、PMMA-H/PC-L 系では低分子量成分である PC-L が高温側に移動した。移動方向が化学種ではなく分子量に依存したことから、偏析の駆動力は多くの分子鎖末端を持つ低分子量成分がより大きな自由体積を必要とするためと考えられる。以上より、相溶性 PC/PMMA ブレンドでは、温度勾配によって相分離を伴わずに安定な濃度勾配構造を形成できることが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章で見出された手法が他の系においても普遍的に適用可能かを検証するため、第 2 章で基礎物性を明らかにした PC/CPE ブレンドを用いて、温度勾配下での構造形成挙動を評価した。CPE をベースとし、PC-L を混合したブレンドを温度勾配下に曝したが、PC/PMMA ブレンドで見られたような濃度傾斜構造の形成は確認されなかった。偏析が進行しなかった主因は、成分間に働く熱力学的な相互作用の強さであることが示唆された。ATR-IR 測定の結果、CPE と PC 間には、PC/PMMA ブレンドでは見られなかったカルボニル基間の相互作用が生じることが明らかとなった。

この異種高分子間を結びつける強い引力が均一混合状態を熱力学的に安定化させるように機能し、自由体積差を駆動力とした偏析の流束を相殺したためであると結論付けた。この結果は、特異的相互作用の有無が温度勾配による構造制御の可否を分ける重要な支配因子であることを示唆している。

以上の結果を総合すると、本研究は、PC を基盤とする相溶性ポリマーブレンドにおいて、相溶性の解明と物性制御の原理を明確にし、透明性・靱性・機能性を両立させる設計指針を提示した。PC/CPE ブレンドでは、そのブレンド比に応じた熱的・力学物性の最適化を実証した。PC/PMMA ブレンドでは温度勾配を利用して濃度傾斜構造を創出する新しい概念を示し、更に前述の PC/CPE ブレンドを用いてその構造制御に関わる支配因子を見出した点に本研究の学術的意義がある。

本研究で得られた知見を、結晶性ポリマーを含む他のポリマーブレンド系へ拡張し、分子設計と温度勾配駆動によるプロセス設計を融合した高次構造制御技術の一般化を図ることが今後期待される。これにより温度勾配を利用した濃度傾斜構造の形成技術を、実用物性の観点から最適化することができる。特に、材料種類と分子量やかみ合いを含むレオロジー特性を調整することで、表面硬度や耐擦傷性、屈折率分布などを精密に制御できる可能性が生じる。これにより、光学デバイス用透明性ポリマー、ディスプレイカバー材、レンズ用フィルムなど、透明性と力学物性の両立が求められる分野への応用が期待される。

## 業績

### 原著論文

- [1] H. Hasegawa, T. Kida, M. Yamaguchi, Novel transparent films composed of bisphenol-A polycarbonate and copolyester. *Polymers* 2022, **14**, 4146-4158.
- [2] H. Hasegawa, H. Mitamura, M. Yamaguchi, Graded structure of blend composition in miscible polymer blends comprising polycarbonate and polymethylmethacrylate. *J. Mater. Sci.* 2025, **60**, 20866-20876.

### 共著論文

- [3] T. Iida, H. Hasegawa, M. Yamaguchi, K. Matsumura, M. Hayakawa, N. Tsugawa, Development of gradient structure in miscible PMMA/PVDF blends under temperature gradient. *Polymer*, **325**, 128298 (2025).

### 国際学会ポスター発表

- [4] H. Hasegawa, M. Yamaguchi, Miscibility and properties of polymer blend composed of bisphenol-A polycarbonate and copolyester. 2nd International Summit on Biopolymers and Polymer Science (ISBPS2024), Porto, Portugal, June 2024

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切なるご指導とご助言を賜りました本学、先端科学技術研究科先端科学技術専攻の山口政之教授に深く感謝申し上げます。研究の方向性のみならず、学問に対する姿勢や研究者としての考え方に至るまで多くを学ばせていただきました。

本論文の審査をお引き受けいただき、有益なご助言とご指導を賜りました大阪大学の井上正志教授、ならびに本学の松見紀佳教授、桶菫興資准教授、上田純平准教授に厚く御礼申し上げます。先生方からいただいた多角的な視点からのご指摘は、本論文をより深みのあるものにする上で欠かせないものでした。

入学当初、日々の議論や実験において多大なご協力をいただいた、当時本学の助教であった木田拓充講師（現滋賀県立大学）、本学を修了した三田村啓崇修士に心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、博士課程進学および研究活動の継続を快く支援して下さった勤務先である大日本印刷株式会社の上司・同僚の皆様にも厚く御礼申し上げます。研究と業務の両立に対する理解と支援がなければ、本論文の完成は成し得ませんでした。

最後に、長期にわたる研究生活を温かく見守り、常に支えてくれた妻に深く感謝いたします。困難な時期にも理解と励ましをもって支えてくれたことに、心からの謝意を表します。

ここに記して、関係者の皆様への感謝の意を表します。

北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科  
先端科学技術専攻  
山口研究室  
長谷川弘侑