Review

多成分系の科学

井 上 隆

1. はじめに

高分子が関与する多成分系と一口に言っても、その範囲は実に広い。高分子溶液論にはじまりポリマーアロイや複合材料に至る。高分子溶液物性論の新しい考え方¹⁾や、de Genneの管模型に基づく濃厚溶液レオロジーの分子論的展開などについては、最近のレビュー^{2~4)}を参照していただきたい。ここでは、ポリマーブレンド、ブロック・グラフトポリマー、多相系高分子、ゲル材料など多成分系の高分子材料に限定して最近の進歩について概説する。

2. 異分子間相互作用エネルギー、 SPからDNへ

高分子と低分子あるいは高分子と高分子が互に相互溶解し合うか否かの大きかではあるが便利な指標として溶解度パラメーター(SP) δ が用いられてきた。SPはモル蒸発エネルギー ΔE^v とモル体積 V より $\delta \equiv (\Delta E^v/V)^{1/2}$ で定義される量である。Hildebrand-Scottの正則溶液理論(1949年)によれば、混合熱 ΔH_m は $\Delta H_m = V_m(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B$ で記述される。ここで V_m は溶液の体積、 $\phi_A \cdot \phi_B$ は成分A・Bの体積分率である⁵⁾。 δ_A と δ_B の差が小さければ、 ΔH_m は小さく溶解を妨げない。事実、 δ の近い物同志はよく溶け合う。しかし、これは分子間力として分散力のみを考慮した取り扱いであり、会合性液体や双極子相互作用の大きいものについては問題があり、Hansen(1967年)は ΔE^v を独立な3項に分ける考え方 [$\Delta E^v = V(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)$]、ここで d は分散力、 p は双極子、 h は水素結合の各成分]を提案した⁶⁾。Hansenの3次元SPと称されるこの考え方も、水素結合は非対称性相互作用であり、 ΔH_m への寄与を δ_h の幾何平均として表わすことができないという基本的欠陥を

持っていた。Karger-Snyder(1978年)は δ_h を電子供与性項と電子受容性項に分解する考え方を提案したが⁷⁾、ルイス酸についての最近の考え方によれば、水素結合を特殊な結合とみなしたり、donor-accepter相互作用を純静電的な双極子相互作用と分離すること自体に問題があった。Fowkes-Mostafa(1978年)は、ルイス酸-塩基概念の量子力学による定量化の産物であるDrago(1965年)のEC因子法の応用を提案した。 ΔH_m が分散力項と $-\Delta H_{AB}$ 項の和ではば記述されるという提案である⁸⁾。 $-\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B$ というのがDragoのEC式である。ここで、 E および C はそれぞれ内殻電子結合エネルギーおよび分極率に主として依存する因子であり、EC式によって約176万個の反応の ΔH を ± 0.1 kcal/molの精度で記述することが可能である⁹⁾。Fowkesらは、溶液中におけるPMMAやPVCのシリカへの吸着現象をEC式を用いた ΔH_m によって説明した⁸⁾。

しかし、EC因子法は分子が酸または塩基であるという扱いであり、分子の両性の性質が考慮されていないという欠点をJansen(1980年)は指摘し、GutmannのDN法(1978年)¹⁰⁾の採用を主張している^{10,11)}。DN(Donor Number)を標準ルイス酸 SbCl_5 との反応熱、AN(Acceptor Number)を標準ルイス塩基 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ の¹³P-NMRシフト量をもとにそれぞれ決定し、 $\Delta E_{DA} \cong \text{DN} \cdot \text{AN}/100$ とし、 $\Delta E^v/V = (\delta_d^2/1000) + (\text{DN} \cdot \text{AN}/100)$ とする。極性液体を含む各種液体について、DN法による表面張力の計算値が実測値によく一致している¹²⁾。

3. 高分子/高分子の混合系

本節およびそれに続く3節の内容については、1980年前後に“ポリマーブレンド”、(CMC出版)、“Polymer Blends I, II”(Academic)、“Polymer-Polymer Miscibility”(Academic)、“ポリマーアロイ”(高分子学会)などの成書が刊行されている^{13~16)}。ここでは、それ以降の進展を中心に記す。

高分子と高分子の混合においては、混合に伴うエントロピー変化が低分子同志のそれに比較して極めて小さいために、異種高分子は相互に溶解しないのが一般的であ

Multi-Component Polymer Systems

TAKASHI INOUE

Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology
東京工業大学工学部 助教授(工博)

表1 相溶性高分子対(秋山の集録^{14,16)}以降に見いだされた系)

ポリマーA	ポリマーB	文 献
ポリスチレン(アタクチック)	イソタクチックポリスチレン	17
イソタクチックポリスチレン	ポリフェニレンオキシサイド	17
スチレン・ハロゲン化スチレン(Cl, F)共重合体	ポリフェニレンオキシサイド	34, 35
ポリスチレン	ポリマークロロスチレン	18
ポリ塩化ビニル	ポリメタクリル酸エステル類 ^{a)}	19
ポリ塩化ビニル	ポリアクリル酸メチル	19
ポリ塩化ビニル	シンジオタクチックポリメタクリル酸メチル	20
ポリ塩化ビニル	ポリラクトン類 ^{b)}	21~24
ポリ塩化ビニル	ポリブチレンテレフタレート	25
塩素化ポリエチレン	ポリε-カプロラクトン	71
塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体	脂肪族ポリエステル	53, 72
ポリエチレンオキシサイド	ポリ酢酸ビニル	26
ポリブチレンフタレート	フェノキシ ^{c)}	27
ポリε-カプロラクトン	フェノキシ ^{c)}	28
ポリ塩化ビニリデン	ポリラクトン類	29
ナイロン-6	ケブラー	30
ポリメタクリル酸メチル	α-メチルスチレン・メタクリル酸メチル・アクリロニトリル共重合体	31
ポリメタクリル酸n-ブチル	スチレン・ビニルフェニルヘキサフルオロジメチルカルビノール共重合体 ^{d)}	32
ポリアクリル酸2,3-ジクロロ1-プロピル	メタクリル酸グリシジル・アクリル酸エチル共重合体	33
ポリフェニレンオキシサイド	スチレン・ビニルフェニルヘキサフルオロジメチルカルビノール共重合体 ^{d)}	32
ポリカーボネート	同 上 ^{d)}	32
ポリカーボネート	イソフタル酸・テレフタル酸コポリエステル	36
スチレン・ビニルスルホン酸共重合体	アクリル酸エチル・ビニルピリジン共重合体	51

a) メチル, エチル, n-プロピル, n-ブチル, n-ペンチル

b) ε-カプロ, ビバロ, バレロ, α-メチル-α-n-プロピオ, α-メチル-α-エチル-β-プロピオ

c) ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物 d) 表2 相図が描かれた高分子対(西の集録^{14,16)}以降に見いだされた系)

LCST型相図		文 献
ポリスチレン	ポリブタジエン	37
ポリスチレン	スチレン・ブタジエン共重合体	37
ポリスチレン	ポリε-カプロラクトン	38
ポリスチレン	ポリメチルフェニルシロキサン	39
LCST型相図		
ポリ塩化ビニル	ポリメタクリル酸n-ヘキシル	19
ポリ塩化ビニル	ポリアクリル酸n-プロピル	19
ポリ塩化ビニル	ポリアクリル酸n-ブチル	19
ポリ塩化ビニル	ポリメタクリル酸メチル	43
塩素化ポリエチレン	エチレン・酢酸ビニル共重合体	44
塩素化ポリエチレン	ポリメタクリル酸メチル	40, 45
ポリフッ化ビニリデン	イソタクチックポリメタクリル酸エチル	41, 42
ポリフェニレンオキシサイド	2-フッ化スチレン・4-フッ化スチレン共重合体	46

UCST型とは、低温では溶解しないが、高温にすると溶解するタイプ。LCST型はその逆で、低温で溶解するタイプ。

るとされてきた。相互溶解する異種高分子対は、秋山が集録した時点で約 40 対であった^{14,16)}。その後、ここ数年間に表 1 に示すとおり、さらに約 30 対の異種高分子が相互溶解することが判明した。また相図が描かれるに至った異種高分子対も、西の集録時点でわずか 16 対であったが^{14,16)}、表 2 のとおり新しく 12 対が追加されるに至った。

相互溶解の判定も、動的力学試験や熱分析による単一ガラス転移現象の確認や NMR 緩和時間測定など複数の方法によってより慎重になされるようになったのが最近の傾向である⁶²⁾。また小角中性子(または X 線)散乱実験により、慣性半径・第 2 ビリアル係数・ χ の正負および温度濃度依存性などの量を通じて相互溶解状態が論じられるようになった^{47~60)}。相互溶解しない高分子を、それぞれの成分モノマーと酸モノマー(例えばビニルスルホン酸)と塩基モノマー(例えばビニルピリジン)を 5 モル%程度共重合することによって、積極的に相溶化させる試みが成功している⁶¹⁾。これらの異種高分子対が相互に溶解するためには、分散力による正の混合エンタルピーに打ち勝つだけの特殊な異分子間相互作用による負の混合エンタルピー変化を必要とするはずである。その異分子間相互作用の正体が分光学的に次第に明らかにされてきた。FT-IR によって、PVC/脂肪族ポリエステル系における α -水素とカルボニル基間の水素結合^{53~56)}、ポリカプロラクトン/フェノキシ(表 1 脚注参照)系におけるカルボニル基と水酸基間の水素結合的相互作用^{57,58)}、ポリビニルメチルエーテル(PVME)とフェノキシ間相互作用⁵⁹⁾、PS/PVME 系におけるベンゼン環とエーテル結合の間の相互作用⁶⁰⁾、PVC/エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体系における α -水素とカルボニル基間の相互作用⁶¹⁾、ポリカーボネートと脂肪族ポリエステル間の相互作用⁶²⁾などが明らかにされた。また NMR によって、PS/ポリフェニレンオキサイド系におけるベンゼン環とメチル基の間の相互作用が明らかにされている^{63~65)}。ESCA によって PE/ポリテトラフルオロエチレン系(相分離系)の界面における相互拡散層の解析もなされている⁶⁶⁾。Paul らは脂肪族ポリエステル/フェノキシ系において、実際に熱量計で混合熱を測定し、蒸気圧平衡と融点降下実験からの見積りとよく一致することを確認し、図 1 のように、混合熱とポリエステル鎖中の脂肪族炭化水素の分率の関係を求めている⁶⁷⁾。一方で、LCST 型の相図の解釈をめぐって提案された Flory の対応状態理論や Sanchez の格子液体理論^{13~16)}の実験的な検証も進行中である^{40,42,68~70)}。

相互溶解する異種高分子対において、それらを溶媒或膜すると、溶媒の種類によっては相分離固体となる場合

図 1 フェノキシ/脂肪族ポリエステル同族列の混合熱⁶⁷⁾

がある⁷³⁾。その理由が実験的にも理論的にも検討されている^{74,75)}。

相図を有する異種高分子混合系の温度変化に伴う相分離現象について、de Genne-Pincus^{76,77)}は Cahn のスピノーダル分解理論^{13~16,78)}に高分子性を導入した理論を提出した。これに刺激されて、相分離の速度論的研究が主として物性論的興味のもとに近年活発である^{79~82)}。

また、一方の成分が結晶性の高分子である場合、相互溶融状態から結晶が析出、つまり固液分離するわけであるが、その際の融点降下現象が、他成分ポリマーによる希釈効果としての平衡論的理由によるのか、もしくは結晶化速度に依存する結晶ラメラの厚みを介した速度論的理由によるのかという未解決問題言めぐって、多くの形態学および速度論的な研究結果が蓄積されつつある^{17,83~89)}。

相分離した高分子/高分子混合系については、§6 で述べることにする。

4. ブロック・グラフトポリマー

従来、純正なブロックポリマーの合成法はアニオン重合に限定されていたが、近年、ラジカル重合やカチオン重合によってもそれが可能となりつつある。テトラメチルチウラムジスルフィドなどのラジカル停止能の大きい開始剤 Iniferter (Initiation-transfer-terminator) を用いると、重合は開始剤へのモノマーの挿入反応で進行し、第 2 のモノマーを追添するとブロックポリマーを合成できる⁹⁰⁾。分子内に複数の $-OO-$ 基を有する $-(COC_4H_8COO(C_2H_4O)_3COC_4H_8(CO)OO)-_n$ などの新しい有機過酸化物を用いたラジカル重合によって、多少のホモポリマーは副生するが、効率よくブロックポリマーを合成することがわかった⁹¹⁾。P-メトキシスチレン

やイソブチルビニルエーテルを無極性溶媒中で I_2 によるカチオン重合においてそのリビング性が確認され⁹²⁾、またN-ビニルカルバゾールを共通塩(nBu_4NI)の存在下で重合すれば、よりリビング性が完全になることが判明した⁹³⁾。素性のわかったグラフト鎖を有するグラフトポリマーを合成するためのマクロマーに関する最近の進歩については山下の総説がある⁹⁴⁾。

ブロック・グラフトポリマーがミクロ相分離し、球・棒・ラメラなどの特徴的なドメインを形成することが知られて久しい^{14,16)}。これまで電子顕微鏡や小角X線散乱によって得られたドメイン構造に関する知見が、中性子散乱実験により再確認されている^{95~100)}。ドメイン寸法、例えばドメイン間距離 D 、と分子量 M や温度 T との関係、さらに溶媒を含む場合の D とポリマー濃度 ϕ_p との関係は次式の形で整理されることがわかった^{101~103)}。溶媒が両方のブロック鎖に対して良溶媒であれば、 $D \sim M^{2/3}(\phi_p/T)^{1/3}$ 、連続相を形成するブロック鎖のみに良溶媒であれば、 $D \sim M^{2/3}\phi_p^{-1/3+\alpha}T^{-1/3}$ 。これらの式に従えば、 ϕ_p 増加に伴って1ヶのドメイン当りの分子数は増大するはずであるが、ある臨界濃度以上ではそれは不変となり、非平衡ドメインが形成される^{104~106)}。高温あるいは低濃度において、ドメインは消失し均一な溶解状態となる^{107~109)}。均一になっても、小角X線の散乱極大は消失しない^{106,108)}。これはLeibler理論¹¹⁰⁾によって、鎖の慣性半径を反映したものであると説明される^{106,108)}。従って散乱実験より得られるゆらぎの周期 D が均一領域においては ϕ_p および T に依存しなくなる。ドメイン消失の転移点は、 D の ϕ_p および T 依存性がなくなる点として決定される¹⁰⁶⁾。AとBのホモポリマー同志が非相溶であっても、同一の分子量のAとBを結び合わせたA-Bブロック・グラフトポリマーは相溶する場合がある。この問題についてはCohenらの結果およびその引用文献を参照されたい¹¹³⁾。ドメイン空間での分子の広がりにおける、ドメイン界面に垂直方向と平行方向の異相性が中性子散乱実験によって議論されている^{111,112)}。

ブロック・グラフトポリマーはドメイン形成以外にも種々の興味ある界面化学的性質を有することが以前から知られている¹⁴⁾。非相溶な低分子液体混合系に対する界面活性^{114,115)}、A-Bブロックポリマー/Aホモポリマー系^{116~119)}やA-Bブロックポリマー/Cホモポリマー/Dホモポリマー系¹²⁰⁾における界面活性あるいは可溶化に関する知見が集積された。これらに関する理論の一般化が進んでいる^{121~123)}。特に図2に示したRoeらのA-Bブロックポリマー/Aオリゴマー系の相図¹¹⁷⁾は、この混合系で発現される多相構造の多様性を示唆するとともに、感圧接着剤の配合¹²⁴⁾という実用的見地からも興味

図2 スチレン-ブタジエン系ブロックポリマー/スチレンオリゴマー混合系の相図¹¹⁷⁾

深い。またブロックポリマー同志の混合系の多相構造に関する知見も集積されつつある^{125~127)}。選択溶媒の希釈溶液中におけるブロックポリマーのミセル形成についても実験的研究^{128,129)}および理論的研究¹³⁰⁾がなされている。Aホモポリマーに少量のA-Bブロックポリマーを添加すると、A-BはA材料表面に吸着し¹³¹⁾、Aの表面張力を低下させたり、表面を親水化する^{132,133)}。

5. IPNなど反応を伴う多成分系

ABS樹脂やHI-PSは、Aポリマーの存在下でBモノマーを重合して得られる多成分系高分子の代表例である。ポリブタジエン存在下でのスチレンの重合と相分離構造の発現について見なおしがなされている¹³⁴⁾。ポリスルホン存在下で4官能性エポキシを硬化させると相溶系となり、それ以外のエポキシでは二相分離系になるという¹³⁵⁾。カルボキシ末端ニトリルゴムオリゴマーの存在下でエポキシを硬化させた複合材料については北條の総説¹³⁶⁾やKinlochらの最近の報告¹³⁷⁾がある。ポリブチレンテレフタレートとポリアリレートのエステル交換反応により、両者の相溶化が図られる¹³⁸⁾。

IPN (Interpenetrating Polymer Network) のミクロ相の寸法について理論的予測がなされている¹³⁹⁾。IPNを利用したプラスチック技術が“Rimplasto”という新用語とともに実用化されようとしている¹⁴⁰⁾。これは一種のRIM (Reaction Injection Molding)であり、IPNを通常のプラスチック成形ルートに乗せ得るように工夫された点が画期的である。その工夫点とは、ナイロンなどの担体ポリマー中に、ビニル基含有シリコンと

水素化シリコン+白金触媒を別々に混合し、それぞれをペレット化したことである。成形加工時に二種のシリコン成分が接触し超高分子量化・橋かけ、また担体ポリマーにグラフトすると考えられる。つまり semi-IPN である。担体ポリマーとして PC, PBT, SBS などもある。また新しい IPN として、SBS などにみられるマイクロ相分離による物理的網目と Ionomer にみられるイオン網目を組み合わせる方法も提案されている¹⁴¹⁾。“Rimplasto”におけるシリコンの代りに変性フェノールを用いた IPN も提案されており、これはカーボン繊維との接着性に優れている¹⁴²⁾。ナイロン RIM については吉田の紹介がある¹⁴³⁾。

6. 多相構造と物性・機能

図 3 (a) の蜂巢状粒子分散技術が開発された。この図は透明性と制電性を兼ね備えた新しいプラスチック Bayon[®] の構造のスケッチである。直径 800 Å 程度の導電性 ($10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ゴム粒子が蜂巢状に分散することによって制電性が付与されているが、この分散方法は公開されていない¹⁴⁴⁾。Münstedt は ABS 樹脂における蜂巢状粒子連結現象を見いだした¹⁴⁵⁾。Price らは SI ブロックポリマー水添物の η -ペンタン中のミセルが高温でミセル rich 層とミセル poor 層に相分離することを見いだした¹²⁴⁾。Hachisu らは単分散ラテックス混合系における超構造を見つけた¹⁴⁶⁾。これらの現象の相関は明らかでないが、粒子間の引力・斥力と粒子配列の問題は今後の興味ある課題である。

剛直性高分子である PPTA (ポリ P-フェニレンテレフタルアミド) をマイクロフィブリルとして汎用高分子中に分散させる種々な試みが高柳らによってなされている^{147~150)}。PPTA の CONH の H を DMSO 中で NaH によって metalation する方法は特に注目される。筆者らは、異種高分子の溶媒成膜により、数千 Å から数 μm の周期性を有する規則正しいマイクロ相分離構造が形成され、

かつ、その周期性を溶媒蒸発速度の調節によって制御し得ることを見出した^{151~153)}。

マイクロ相の寸法がどこまで小さくなれば、そのガラス転移温度に寸法あるいは他成分の影響が現われるのか。この未解決問題をめぐって、界面張力の平衡圧に及ぼす効果¹⁵⁴⁾、界面の相互溶解領域の影響¹⁵⁵⁾、マイクロ相形成時に発生する負圧効果¹⁵⁶⁾、などの説明が試みられている。

Riess らはブロックポリマー (I) / ブロックポリマー (II) / ホモポリマー混合により、図 3 (b) の擬似サシミ構造物を作り、新しいクレーズが発生様式をみつけた¹⁵⁷⁾。すなわち、従来のゴム補強プラスチックでは、伸長方向に垂直にクレーズが発生・成長するのが常であったが、図 3 (b) では伸長方向とは無関係に、ゴム粒子の凹部よりクレーズが多発している。Heikens らはゴム補強プラスチックの応力-ひずみ挙動の記述にクレーズの生成・成長を考慮に入れた力学モデルを提案した¹⁵⁸⁾。Wu はゴム補強ナイロンにおける衝撃エネルギーの吸収はクレーズよりもほとんどが降伏によることを示した¹⁵⁹⁾。倉内らは PC などの延性プラスチック中に脆性プラスチック粒子を分散させることによって、耐衝撃性を向上させ得ることを明らかにした。“脆性粒子”の大塑性変形によって衝撃エネルギーが吸収されるというメカニズムが提唱されている¹⁶⁰⁾。

その他、多相系の力学的性質について、軟成分媒体中に硬成分が分散した系の弾性率算出のための力学モデル¹⁶¹⁾、ブロックポリマーの弾性率に及ぼす界面効果¹⁶²⁾、エラストマーブレンドの破壊に及ぼす界面接着の影響¹⁶³⁾、ブロックポリマーの非アフィン変形挙動に関する中性子散乱実験¹⁶⁴⁾、ブロックポリマーの塑性流動に関する分子論的考察¹⁶⁵⁾、などの研究がある。

スチレン-ブタジエン系ブロックポリマーはマイクロ相分離〜均一相の転移領域にあるものが最大の粘着性を発揮する¹⁶⁶⁾。ブロックポリマーとスチレン系オリゴマーとの混合系は“感延伸性”粘着剤となる¹⁶⁷⁾。

3 相系ドメイン構造のブロックポリマーがモザイク荷電膜用の出発物質として注目されている。ISIAI 型のマルチブロックポリマー (I=インブレン, A=スチレン, A=ビニルジメチルアミン) が形成する三層ラメラ膜の A 相をヨウ化メチルで 4 級化, I 相を一塩化イオウで橋かけ, S 相をスルホン化することにより、ポリカチオン相・絶縁相・ポリアニオン相が整然と積層した 3 相構造物は、NaCl, KCl, グルタミン酸などを高い効率で濃縮する膜機能を発揮する¹⁶⁸⁾。親水性ドメインと疎水性ドメインから成る多相系材料は良好な生体適合性を示すことが知られている^{169,170)}。多相構造と生体適合性の関

図 3

(a) 蜂巢状粒子分散¹⁴⁴⁾

(b) 擬サシミ構造とクレーズ発生¹⁵⁷⁾

係は次第に明らかにされつつある。

7. ゼル-ゲル転移

高分子/溶媒系のゲル化現象についての概略は筆者の最近の総説⁷⁸⁾にゆずり、ここでは極く最近の動向に限定することとする。高分子の微結晶を網目結合点とする膨潤房状ミセル構造モデルは、古くから微結晶の融解にFloryの融点降下理論を適用して“ゲルの融解”現象を説明しようとする熱力学的研究によって支持されている。近年房状晶の結晶解析がKellerらによって詳細になされている^{171~174)}。また、高分子量PE溶液が融点以上でも攪拌・放置によりゲル化することが見いだされている¹⁷⁵⁾。これは配向結晶化あるいはシシ・カバブの先駆体によるゲル化と推定されている。イソタクチックPSゲル中のコンホメーションが脂肪族溶媒と芳香族溶媒では大きく異なる¹⁷⁶⁾。

川口らはパーコレーション理論の適用によってゲル化の現象論的整理の試みを開始した¹⁷⁷⁾。

最近BaerらはアタクチックPSのCS₂溶液もゲル化することを見いだした¹⁷⁸⁾。さらにCS₂以外にもアミルアセテート、MEK、トルエン、THFなどの溶媒を用いてもゲル化し、しかもUCST(上限臨界共溶温度)以上では透明な均一ゲルが、UCST以下では液液分離型の不透明ゲルとなることを見いだした(図4)¹⁷⁹⁾。この均一系ゲルの光散乱実験が試みられたが、明確な構造モデル

図4 ポリスチレン(アタクチック)のCS₂溶液の低温ゲル化¹⁷⁹⁾

i) 均一溶液, ii) 均一ゲル, iii) 相分離溶液,
iv) 相分離ゲル; $\theta = 200\text{ K}$

が描かれるには至っていない¹⁸⁰⁾。図4の解釈をめぐって今後の活発な議論が期待される。

Meetenらは酢酸セルロース溶液の液晶形成とゲル化の関連性を論じている¹⁸¹⁾。DorrestijnらはPVCを13モル%以上の塩素化を行うと、ゲル化能が消失することを示した¹⁸²⁾。Clarkらはゼラチンと寒天のブレンドゲルが相分離した一種のIPNであり、その弾性は高柳モデルで記述できることを示している¹⁸³⁾。

文 献

- 1) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1979
- 2) 尾山外茂男, 塩川浩三, 高分子, **32**, 407 (1983)
- 3) 桑原信弘, 浜野賢治, 高分子, **31**, 510 (1982)
- 4) 尾崎邦宏, 高分子, **31**, 947 (1982)
- 5) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", Reinhold Publish., N.Y., 1950
- 6) C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, **39**, 104, 505, 511 (1967)
- 7) B. L. Karger, L. R. Snyder, C. Eon, *Anal. Chem.*, **50**, 2126 (1978)
- 8) F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978)
- 9) R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 251 (1980)
- 10) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum, N.Y., 1978; 大瀧仁志, 岡田 勲訳, "ドナーとアクセプター", 学会出版センター, 1983
- 11) W. B. Jensen, "The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview", Wiley-Interscience, N.Y., 1980
- 12) W. B. Jensen, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 881 (1982)
- 13) D. R. Paul, S. Newman, ed., "Polymer Blends, I & II", Academic Press, N.Y., 1978
- 14) 秋山三郎, 井上 隆, 西 敏夫, "ポリマーブレンド", CMC出版, 1979
- 15) O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, N.Y., 1979
- 16) 高分子学会編, "ポリマーアロイ", 東京化学同人, 1981
- 17) J. P. Runt, *Macromolecules*, **14**, 420 (1981)
- 18) P. S. Alexandrovich, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 501 (1980)
- 19) D. J. Walsh, J. G. McKeown, *Polymer*, **21**, 1330 (1980)
- 20) J. Vandershueren, A. Janssens, M. Ladang, J. Niezette, *Polymer*, **23**, 359 (1982)
- 21) M. M. Coleman, J. Zarian, *J. Polymer Sci. Phys.*, **17**, 837 (1979)
- 22) T. P. Russel, R. S. Stein, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 617 (1980)
- 23) M. Aubin, R. E. Prod'homme, *Macromolecules*, **13**, 365 (1980)
- 24) G. Belorgey, M. Aubin, R. E. Prod'homme, *Polymer*, **23**, 1051 (1982)
- 25) L. M. Robeson, *J. Polymer Sci. Letters*, **16**, 261 (1978)
- 26) N. K. Kalfoglou, *J. Polymer Sci. Phys.*, **20**, 1259

- (1982)
- 27) L. M. Robeson, A. B. Furtak, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 645 (1979)
 - 28) G. L. Brode, J. V. Koleske, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A6**, 1109 (1972)
 - 29) A. Aubin, Y. Bedard, M. Morrisette, R. E. Prud'homme, *J. Polymer Sci. Phys.*, **21**, 233 (1983)
 - 30) P. Kanakalutha, *Polymer*, **29**, 621 (1983)
 - 31) O. Olabisi, A. G. Farnham, *Adv. Chem. Ser.*, **176**, 559 (1979)
 - 32) S. P. Ting, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *J. Polymer Sci., Letters*, **18**, 201 (1980)
 - 33) D. D. Davis, G. N. Taylor, T. K. Kwei, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 2001 (1981)
 - 34) R. Vukovic, V. Kuresevic, N. Segudovic, F. Karasz, W. J. MacKnight, *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 219 (1983)
 - 35) E. A. Joseph, M. D. Lorenz, J. W. Barlow, D. R. Paul, *Polymer*, **23**, 112 (1982)
 - 37) R. J. Roe, W. C. Zin, *Macromolecules*, **13**, 1221 (1980)
 - 38) 渡辺寿治, 墨 泰和, 藤原雄一郎, 西 敏夫, 第24回応用物理学術講演会要旨集, p. 514 (1981)
 - 39) S. Nojima, T. Nose, *Rep. Prog. Poly. Phys. Jpn.*, **23**, 31 (1980)
 - 40) C. Zhikuan, S. Ruona, D. J. Walsh, J. S. Higgins, *Polymer*, **24**, 263 (1983)
 - 41) E. Poerdink, G. Challa, *Polymer*, **21**, 1161 (1980)
 - 42) G. E. Brinke, A. Eshuis, E. Roerdink, G. Challa, *Macromolecules*, **14**, 867 (1981)
 - 43) H. Jager, E. J. Vorenkamp, G. Challa, *Polymer Comm.*, **24**, 290 (1983)
 - 44) D. J. Walsh, J. J. Higgins, S. Rostami, *Macromolecules*, **16**, 388, 391 (1983)
 - 45) D. J. Walsh, J. S. Higgins, C. Zhikuan, *Polymer Comm.*, **23**, 336 (1982)
 - 46) R. Vukovic, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, *Polymer*, **24**, 529 (1983)
 - 47) G. D. Wignall, *Polymer*, **21**, 131 (1980)
 - 48) B. J. Schmitt, R. G. Kirste, J. Jelenic, *Makromol. Chem.*, **181**, 1655 (1980)
 - 49) J. H. Wendorff, IUPAC 28th Macromol. Sympo., 1982, p. 661
 - 50) T. P. Russel, R. S. Stein, *J. Polymer Sci. Phys.*, **21**, 999 (1983)
 - 51) A. Eisenberg, P. Smith, Z. L. Zhou, *Polymer Eng. Sci.*, **22**, 1117 (1982)
 - 52) E. Martuscelli, G. Demma, E. Rossi, A. L. Segre, *Polymer Comm.*, **24**, 266 (1983)
 - 53) M. M. Coleman, *Polymer*, **24**, 37 (1983)
 - 54) D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer*, **22**, 1324 (1981)
 - 55) M. M. Coleman, D. F. Varnell, *J. Polymer Sci. Phys.*, **18**, 1403 (1980)
 - 56) D. F. Varnell, E. J. Moskala, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 658 (1983)
 - 57) M. M. Coleman, E. J. Moskala, *Polymer*, **24**, 251 (1983)
 - 58) A. Garton, *Polymer Eng. Sci.*, 663 (1983)
 - 59) E. J. Moskala, M. M. Kolemian, *Polymer Comm.*, **24**, 206 (1983)
 - 60) F. J. Lu, E. Benedetti, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **16**, 1525 (1983)
 - 61) M. Iskander, C. Tran, L. M. Robeson, J. E. Megrath, *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 682 (1983)
 - 62) C. A. Cruz, *Macromolecules*, **12**, 726 (1979)
 - 63) E. O. Stejshal, J. Schaefer, M. D. Sefcik, R. A. McKay, *Macromolecules*, **14**, 275 (1981)
 - 64) M. B. Djordjevic, R. S. Porter, *Polymer Eng. Sci.*, **22**, 1109 (1982)
 - 65) M. B. Djordjevic, R. S. Porter, *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 650 (1983)
 - 66) S. Nagarajan, Z. H. Stachurski, *J. Polymer Sci., Phys.*, **20**, 989 (1982)
 - 67) J. E. Harris, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 676 (1983)
 - 68) T. Shiomi, K. Kohno, K. Yoneda, M. Miya, K. Imai, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 2215 (1983)
 - 69) T. Nasako, F. Hamada, A. Nakajima, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 2219 (1983)
 - 70) 辻田義治, 繊維誌, **39**, 313 (1983)
 - 71) G. Belergey, R. E. Prudhomme, *J. Polymer Sci., Phys.*, **20**, 191 (1982)
 - 72) E. M. Woo, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 1347 (1983)
 - 73) M. Bank, J. Leffingwell, C. Thies, *Macromolecules*, **4**, 43 (1971)
 - 74) L. Zeman, D. Patterson, *Macromolecules*, **5**, 513 (1972)
 - 75) E. C. Eastmond, M. Jiang, M. Malinconico, *Polymer*, **24**, 1162 (1983)
 - 76) P. G. de Genne, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980)
 - 77) P. Pincus, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1996 (1981)
 - 78) 井上 隆, 繊維と工業, **40**, No. 2 (1984)
 - 79) S. Nojima, K. Tsutsumi, T. Nose, *Polymer J.*, **14**, 225 (1982)
 - 80) H. L. Synder, P. Meakin, S. Reich, *Macromolecules*, **16**, 757 (1983)
 - 81) T. Hashimoto, J. Kumaki, H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641 (1983)
 - 82) R. Gelles, C. W. Frank, *Macromolecules*, **16**, 1448 (1983)
 - 83) E. Calahorra, *Polymer*, **23**, 1322 (1982)
 - 84) B. Morra, R. S. Stein, *J. Polymer Sci. Phys.*, **20**, 2261 (1982)
 - 85) B. Morra, R. S. Stein, *J. Polymer Sci. Phys.*, **20**, 2243 (1982)
 - 86) E. Calahorra, M. Cortazar, G. M. Guzman, *Polymer*, **23**, 1322 (1982)
 - 87) E. Martuscelli, M. Canetir, L. Vicini, A. Seves, *Polymer*, **23**, 331 (1982)
 - 88) M. Cortazar, G. M. Guzman, *Polymer Comm.*, **24**, 211 (1983)
 - 89) P. B. Rim, J. P. Runt, *Macromolecules*, **16**, 762 (1983)
 - 90) T. Ohtsu et al., *Macromol. Chem., Rapid Comm.*, **3**, 127, 133 (1982), *Polymer Bull.*, **7**, 45, 179 (1982)
 - 91) T. Yamamoto, T. Murata, *ACS Polymer Preprints, Kansas City Mtg.* (1982)
 - 92) T. Higashimura et al., *Polymer J.*, **12**, 423 (1980), *Macromolecules*, **12**, 178 (1979)

- 93) J. P. Kennedy et al., *Polymer Preprints, Jpn.*, **30** (6), 1160 (1981), **31** (2), 201 (1982)
- 95) F. S. Bates, R. E. Cohen, C. V. Berney, *Macromolecules*, **15**, 589 (1982)
- 96) C. V. Berney, R. E. Cohen, F. S. Bates, *Polymer*, **23**, 1223 (1982)
- 97) R. W. Richards, T. L. Thomason, *Polymer*, **24**, 1089 (1982)
- 98) F. Bates, C. V. Berney, R. E. Cohen, *Macromolecules*, **16**, 1101 (1983)
- 99) R. W. Richards, J. C. Thomason, *Macromolecules*, **16**, 982 (1983)
- 100) G. D. Wignall, *Polymer*, **24**, 519 (1983)
- 101) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 1093 (1983)
- 102) M. Shibayama, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 1434 (1983)
- 103) M. Shibayama, T. Hashimoto, H. Hasegawa, H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 1427 (1983)
- 104) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 1237 (1980)
- 105) T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 1660 (1980)
- 106) T. Hashimoto, H. Hasegawa, K. Yamasaki, H. Tanaka, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 1687 (1983)
- 107) T. Hashimoto, Y. Tsukahara, H. Kawai, *Macromolecules*, **14**, 708 (1981)
- 108) R. J. Roe, M. Fishkis, J. C. Chang, *Macromolecules*, **14**, 1091 (1981)
- 109) G. Hadziioannou, A. Skoulios, *Macromolecules*, **15**, 271 (1982)
- 110) L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)
- 111) G. Hadziioannou, C. Picot, A. Skoulios, *Macromolecules*, **15**, 263 (1982)
- 112) H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, C. D. Han, *Polymer Preprints, Jpn.*, **SIK14** (1982)
- 113) R. E. Cohen, D. E. Wilfong, *Macromolecules*, **15**, 370 (1982)
- 114) H. B. Gia, J. Jerome, Ph. Teyssie, *J. Polymer Sci., Phys.*, **18**, 2391 (1980)
- 115) J. Periard, A. Banderet, G. Riess, *J. Polymer Sci.*, **B8**, 109 (1970)
- 116) Z. Lu, S. Krause, M. Iskandar, *Macromolecules*, **15**, 367 (1982)
- 117) R. J. Roe, W. C. Zin, M. Fishkins, IUPAC 28th Macromol. Sympo., 662 (1982)
- 118) N. Shvashinsky, D. S. Soong, *J. Polymer Sci. Letters*, **21**, 459 (1983)
- 119) G. Krause, T. Hashimoto, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 1745 (1982)
- 120) T. D. Traugott, J. B. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polymer Sci.*, **28**, 2947 (1983)
- 121) J. Noolandi, K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982)
- 122) L. Leibler, *Macromolecules*, **15**, 1283 (1982)
- 123) K. M. Hong, J. Noolandi, *Macromolecules*, **16**, 1083 (1983)
- 124) D. J. Clair, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 208 (1982)
- 125) M. J. Jiang, J. V. Xie, T. Yu, *Polymer*, **23**, 1557 (1982)
- 126) G. Hadziioannou, A. Skoulios, *Macromolecules*, **15**, 267 (1982)
- 127) T. Hashimoto, H. Hasegawa, K. Yamasaki, H. Tanaka, *Polymer Preprints, Jpn.*, **1687**, 1691 (1983)
- 128) M. Ikemi, N. Odajima, S. Tanaka, I. Shinohara, A. Chiba, *Macromolecules*, **15**, 281 (1982)
- 129) C. Price, K. D. Kendal, R. B. Stubbersfield, *Polymer Comm.*, **24**, 200 (1983)
- 130) J. Noolandi, K. M. Hong, *Macromolecules*, **16**, 1443 (1983)
- 131) G. L. Gaines, G. W. Bender, *Macromolecules*, **12**, 323, 996 (1979)
- 132) Y. Yamashita, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 401 (1979)
- 133) Y. Tsukahara, Y. Yamashita, *Polymer Preprints, Jpn.*, **31**, 2557 (1982)
- 134) T. Yu, *Polymer*, **24**, 1259 (1983)
- 135) C. B. Bucknall, I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983)
- 136) 北條英光, ポリマーダイジェスト, 7月号, p.17; 8月号, p.20 (1983)
- 137) D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983)
- 138) M. Kimura, R. S. Porter, *J. Polymer Sci. Phys.*, **21**, 367 (1983)
- 139) J. K. Yeo, L. H. Sperling, D. A. Thomas, *Polymer*, **24**, 307 (1983)
- 140) Chemical Week, Feb. 2, 58 (1983); Modern Plastics, Feb. 12 (1983); Modern Plastics, March, 18 (1983)
- 141) L. H. Sperling, Modern Plastic International, Oct., 68 (1981)
- 142) Materials Engineering, June, 16 (1983)
- 143) 吉田重雄, 高分子, **32**, 420 (1983)
- 144) 小林昭夫, 第11回プラスチック材料工学研究会(昭57年9月17日)
- 145) H. Münstedt, *Polymer Eng. Sci.*, **21**, 259 (1981)
- 146) S. Hachisu, S. Yoshimura, *Nature*, **283**, No. 5743, 188 (1980)
- 147) M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 591 (1980)
- 148) T. Takayanagi, T. Katayose, *J. Polymer Sci., Chem.*, **19**, 1133 (1981)
- 149) M. Takayanagi, T. Kajiyama, T. Katayose, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3903 (1982)
- 150) M. Takayanagi, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 819 (1983)
- 151) T. Inoue, O. Yasuda, T. Kobayashi, K. Miyasaka, *Polymer Preprints, Jpn.*, **31**, 2549 (1982); *Polymer* (in press)
- 152) O. Yasuda, T. Ougizawa, T. Inoue, K. Miyasaka, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 885 (1983); *J. Polymer Sci. Letters*, **21**, 813 (1983)
- 153) T. Ougizawa, O. Yasuda, T. Inoue, K. Miyasaka, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 1703 (1983)
- 154) P. R. Couchman, F. E. Karasz, *J. Polymer Sci. Phys.*, **15**, 1037 (1977)
- 155) G. C. Meyer, J. M. Widmaier, *J. Polymer Sci. Phys.*, **389** (1982)
- 156) F. S. Bates, R. E. Cohen, A. S. Argon, *Macromolecules*, **16**, 1108 (1983)
- 157) G. Riess, IUPAC Macromol. Sympo., 665 (1982)

- 158) S. D. Sjoedma, D. Heikens, *J. Material Sci.*, **17**, 741 (1982)
- 159) S. Wu, *J. Polymer Sci. Phys.*, **21**, 11 (1983)
- 160) T. Kurauchi, T. Ohta, *J. Material Sci.*, in press; *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 2493 (1983)
- 161) C. L. Weng, S. Lee, D. Klempner, *J. Polymer Sci. Letters*, **21**, 749 (1983)
- 162) F. Annighofer, W. Gronski, *Colloid. Polymer Sci.*, **261**, 15 (1983)
- 163) G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 151 (1982)
- 164) R. W. Richards, J. L. Thomason, *Polymer*, **24**, 275 (1983)
- 165) T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, H. Watanabe, T. Kotaka, *Macromolecules*, **16**, 361 (1983)
- 166) J. M. Widmaier, G. C. Meyer, *Polymer*, **18**, 587 (1977); **19**, 398 (1978)
- 167) 高島米司, 畑 敏雄, 第18回接着研究発表会, p. 11 (1980)
- 168) T. Fujimoto et al., *Macromolecules*, **16**, 1 (1983); **16**, 5 (1983); 表面, **41**, 329 (1982)
- 169) 赤池敏宏, 桜井靖久, 高分子, **28**, 669 (1979)
- 170) 医用高分子材料編集委員会編, “医用高分子材料”, 学会出版センター(1981)
- 171) H. Berghmans, F. Goroerts, N. Overbeach, *J. Polymer Sci. Phys.*, **17**, 1251 (1979)
- 172) S. J. Guerrero, A. Keller, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20**, 167 (1981)
- 173) S. J. Guerrero, A. Keller, P. L. Soni, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B20**, 161 (1981)
- 174) S. M. Aharoni, G. Charlet, G. Delmas, *Macromolecules*, **14**, 1390 (1981)
- 175) K. A. Narh, P. J. Barham, A. Keller, *Macromolecules*, **15**, 464 (1982)
- 176) P. R. Sundararajan, N. J. Tyrer, T. L. Bluhm, *Macromolecules*, **15**, 286 (1982)
- 177) K. Kawaguchi, S. Kubota, A. Takahashi, *Polymer Preprints, Jpn.*, **32**, 1657 (1983)
- 178) S. W. Wellinghoff, J. Shaw, E. Baer, *Macromolecules*, **12**, 932 (1979)
- 179) H-M. Tan, A. Moet, A. Hiltner, E. Baer, *Macromolecules*, **16**, 28 (1983)
- 180) J-M. Guenet, N. F. F. Willmott, P. A. Ellsmore, *Polymer Comm.*, **24**, 230 (1983)
- 181) G. H. Meeten, P. Navard, *Polymer*, **24**, 815 (1983)
- 182) A. Dorrestijn, P. J. Lemstra, H. Berghmans, *Polymer Comm.*, **24**, 226 (1983)
- 183) A. H. Clark, R. K. Richardson, S. B. Ross-Murphy, J. M. Stubbs, *Macromolecules*, **16**, 1367 (1983)

(昭和58年11月9日受理)