一般資料

UDC 541.64 : 532.73

(色材, 55 [3] 165-175. 1982)

ポリマーの相溶性とその測定法

秋 山 三 郎*

1. はじめに

ポリマーブレンドは材料の改質を目的にこれまで数多くの研究が行なわれ、しかもその大部分が相分離系として扱われてきた。それは熱力学的に考えて、いわゆる混合の自由エネルギー (ΔG_m) に対する混合のエントロピー項 ($T\Delta S$) の寄与がポリマーの重合度の大きさのために小さく、混合熱の項 (ΔH_m) も正で吸熱混合の場合が多く、ポリマー間ではたとえ平衡状態におくことの難しさを無視しえたとしても相溶系がごく、まれにしか存在しえないことから理解できる。ところが、ここ数年来実験によると互いに相溶性を示すポリマーブレンド系¹⁻³⁾が少なからず見いだされ、かつ分子状に混合⁴⁾しうる事実も明らかにされるようになった。そして「ポリマーブレンドは相溶する」という新しい立場にたつ分類⁵⁾が提案されるようになり、ポリマーブレンド系の相図が少なからず見いだされるなど新しい展開がみられるに至った。またそれぞれの立場で、相溶性ポリマーブレンドに関する研究の集大成⁶⁻⁸⁾がなされるに及んだ。一方材料改質をもくろむ新たな視点から、2種以上のポリマーを成分とする高分子多成分系を“ポリマーアロイ⁹⁾”と称する発想が生まれ、ホモポリマーどうし、ホモポリマーと共重合体どうし、共重合体どうしのポリマーブレンドをはじめブロック共重合体、グラフト共重合体、ポリマーコンプレックス、IPN (Interpenetrating polymer network) などをその範ちゅうとして扱う材料開発上の新展開がなされるに至った。相溶性ポリマーブレンドは、真にこのポリマーアロイの一種として位置づけられる。ポリマーアロイの性質はその構造に支配され、相溶

性のよい均一相構造からマイクロ不均一相構造、マクロな相分離構造に至るまで多様でありうる。ここでは「ポリマーどうしが何故相溶するのか」という熱力学上の問題は他¹⁰⁾に譲り、それらポリマー相溶系の実例の研究例について紹介し、次にどのような方法でそれら相構造を明らかにするのかを示す。すなわち相溶性測定法に関して、独自に分類整理した一覧表の説明および独自に開発した手法について解説し、さらにセグメントオーダーで均一混合を測定する最近の技術上の進歩などについて紹介する。

2. ポリマー相溶系の研究例

実験に基づくポリマー相溶系の集約についてはこれまで数名の研究者¹⁻³⁾によって示されてきたが、最近上述の通り系統的に整理されたといえる。初めに Krause¹¹⁾による分類で二成分系を(1)室温で全組成範囲にわたり相溶する対、(2)室温である一定の条件下でのみ相溶する対、(3)文献で条件によって相溶性、ないし部分相溶性を示すと指摘されている対で(1)や(2)には含めない系、しかも非相溶である可能性を有している系としてそれぞれを整理したものである。また相分離系についても同時にポリマー系列ごとに表にして詳しく紹介されている。次に著者のまとめた^{3,7)}ものを表-1に示す。集約した系は、後述する諸測定法によりその相溶性が達成されるとされた二成分系のうち、互いに化学構造が異なる異種の無定形ポリマーどうしで全組成比にわたり相溶性が期待できるとされる系である。それらを(1)ホモポリマーどうし、(2)ホモポリマーと共重合体、(3)共重合体どおしとして整理した。その結果(1)が最も多く、(3)が少ないということは相溶性が単に官能基間の相互作用だけで定まるのではなく、分子の屈曲性、立体構造などの他の要因にも依存することを示唆している。この表に示された二成分系はそのすべてについて分子状混合を想定しているわけではないので、この中から相図の見い出される系やマイクロ不均一系である系の

昭和 56.7.24 受理

Compatible Polymer Mixtures and Their
Methods of Experimental Determination
Saburo AKIYAMA* 東京農工大学一般教育部化学教室
東京都府中市幸町 3-5-8 (〒183)

表-1 相溶性を示す二成分系の例^{3,7)}

(a) ホモポリマー／ホモポリマー	
1. ニトロセルロース (Ncell)/ポリ酢酸ビニル (PVAc)	
2. Ncell/ポリアクリル酸メチル (PMA)	
3. Ncell/ポリメタクリル酸メチル (PMMA)	
4. Ncell/ポリメタクリル酸エチル (PEMA)	
5. Ncell/ポリメタクリル酸 <i>n</i> -プロピル (PnPMA)	
6. Ncell/ポリメタクリル酸 <i>n</i> -ブチル (PnBuMA)	
7. Ncell/ポリメタクリル酸イソブチル (PiBuMA)	
8. Ncell/酢酸セルロース (Acell)	
9. Ncell/ポリビニルメチルエーテル (PVME)	
10. ポリアクリル酸イソプロピル (PiPA)/ポリメタクリル酸イソプロピル (PiPMA)	
11. ポリ硝酸ビニル (PVN)/ポリ酢酸ビニル (PVAc)	
12. PMA/PVAc	
13. 天然ゴム (NR)/ナトリウム重合ポリブタジエン (Na-BR)	
14. ポリスチレン (PS)/ポリ α -メチルスチレン (P α MS)	
15. 塩素化ポリイソブチレン (Cl-IR)/PMMA	
16. Cl-IR/PEMA	
17. Cl-IR/ポリアクリル酸 <i>n</i> -ブチル (PnBuA)	
18. Cl-IR/PnBuMA	
19. ポリジメチルフェニレンオキシド (PPO)/PS	
20. PPO/P α MS	
(b) ホモポリマー／共重合体	
1. ポリ塩化ビニル (PVC)/アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム (NBR)	
2. PVC/ α -メチルスチレン・メタクリロニトリル・酢酸エチル共重合体 (組成 58・40・2 wt%) (α MS・MAN・EA)	
3. PVC/エチレン・酢酸ビニル共重合体 (酢ビ 65~75 wt%) (EVA)	
4. PVC/エチレン・酢酸ビニル・二酸化硫黄共重合体 (73・19・9 wt%) (EVA・SO ₂)	
5. ブタジエンゴム (BR)/スチレン・ブタジエン共重合ゴム (SBR)	
6. ポリ硝酸ビニル (PVN)/EVA (33/67)	
7. Ncell/EVA (Soalex R-FH)	
8. ポリビニルブチラール (PVB)/スチレン・マレイン酸共重合体 (S・MAc)	
9. PS/スチレン・アクリロニトリル共重合体 (PAS)	
10. 重水素化 PS (DPS)/スチレン・ <i>o</i> -クロロスチレン共重合体 (PS・ <i>o</i> CIS)	
11. PPO/スチレン・ <i>p</i> -クロロスチレン共重合体 (PS・ <i>p</i> CIS)	
12. PPO/PAS	
13. PMMA/PAS	
14. PMMA/ α -メチルスチレン・メタクリル酸メチル・アクリロニトリル三元重合体 (組成 60・20・20 wt%) (α MS・MMA・AN)	

(c) 共重合体／共重合体

1. スチレン・無水マレイン酸交互共重合体 (PS・MAc)/EVA
2. 塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 (PVCi・VAc)/アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム (NBR)
3. PVCi・VAc/ポリエステル・ウレタン ; PVCi・VAc/ポリエーテル・ウレタン
4. SBR/エチレン・ブタジエンゴム (EBR)
5. 塩素化ブチルゴム (Cl-IIR)/ブチルゴム (IIR)

出現は十分ありうる。また相図の示された系については西⁹⁾による集約例があり、それを表-2 に示す。参考のため表-3 には数少ない三成分ブレンド系の例を示した。表中ポリマー (3) は両成分ポリマーに相溶するポリマーである。この他にニトロセルロース (Ncell)/ポリエカプロラクタム (PCL)¹²⁾, PVC/PCL^{13,14)}, ポリフッ化ビニル (PVF)/ポリフッ化ビニリデン¹⁵⁾, ポリイソプロピルビニルエーテル/ポリsecブチルビニルエーテル¹⁶⁾などは全組成にわたり同様に相溶性が期待できる系に含まれるが、いずれも結晶性なので表では除いている。しかし、これらの系はポリマーアロイとしてはその代表例であるといえよう。最後は Olabisi⁸⁾ らによる分類で相溶性二成分ブレンドを 15 の区分に類別した。1~10 は物理的ブレンドの例で、ポリマー種別ごとに 8 区分され、水溶性ポリマーとイオンコンプレックスおよびジエン系ブレンドを加えている。11~13 はブレンドの特殊な改質例として位置づけたいいわゆるブロック共重合体、グラフト共重合体、および IPN を入れている。14 は数少ない共晶系 (Isomorphic polymer blend), 15 は多元共重合系 (Miscellaneous) である。この 15 の区分は前述したポリマーアロイの範ちゅうとすべて一致している点は興味深い。

3. ポリマーの相溶性測定法

3.1 測定法の分類

ポリマーの相溶性測定法に関しては、これまで相溶系の具体例などに関連して示されている程度¹⁾で、その測定法そのものを系統的に整理する試みは成されていないようである。ところでポリマーの分散構造を調べようとする場合、何をどの程度までみるかはそれぞれの測定手法によって可視光線の波長のオーダーでの測定から、X線や中性子線小角散乱によるセグメントオーダー (分子状混合)での測定に至るまで広範囲にわたって異なってくる。このことは、たとえば塗料、接着剤の性質をその分散構造から論ずるという実用的側面からも重要な課題となる。そこで相溶性測定法を整理、確立していく目的で著者は

表-2 相図を示すブレンド系の実例⁵⁾ (無定形状態)

ポリマー (1)	ポリマー (2)	タイプ
ポリスチレン	ポリイソブデン	UCST
ポリスチレン	ポリイソブデン	UCST
ポリジメチルシロキサン	ポリイソブデン	UCST
α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体	ポリブデン	UCST
ポリプロピレンオキシド	ポリブタジエン	UCST
ポリスチレン	ポリビニルメチルエーテル	LCST
スチレン-アクリロニトリル共重合体	ポリカプロラクトン	LCST
スチレン-アクリロニトリル共重合体	ポリメチルメタクリレート	LCST
ポリ硝酸ビニル	ポリメチルアクリレート	LCST
エチレン-酢酸ビニル共重合体	塩素化ゴム	LCST
ポリカプロラクトン	ポリカーボネート	LCST
ポリフッ化ビニリデン	ポリメチルアクリレート	LCST
ポリフッ化ビニリデン	ポリエチルアクリレート	LCST
ポリフッ化ビニリデン	ポリメチルメタクリレート	LCST
ポリフッ化ビニリデン	ポリエチルメタクリレート	LCST
ポリフッ化ビニリデン	ポリビニルメチルケトン	LCST

表-3 三成分系ブレンド^{a)} (部分相溶性) の例^{3,7)}

ポリマー (1) / ポリマー (2) / ポリマー (3) ^{d)}	文献 ^{e)}	ポリマー (1) / ポリマー (2) / ポリマー (3) ^{d)}	文献 ^{e)}
1. PVF ₂ /PEMA/PMMA	1	7. PE/PVC/PEMVA	5
2. PS/PMMA/PS-MA	2, 3	8. PVC/PCL/PEMVA	5
3. CR/PVC/PVCl ₂	4	9. NR/SBR/BR	6
4. CR/PVC/PAN	4	10. EVA ^{b)} /PVAc/PVN	6
5. CR/PVAc/PVCl ₂	4	11. BR/IR/BR-IR	7
6. CR/PVAc/PAN	4		

a) 略号: ポリフッ化ビニリデン=PVF₂, ポリクロロブレンゴム=CR, ポリ塩化ビニリデン=PVCl₂, ポリアクリロニトリル=PAN, スチレン・アクリル酸メチル共重合体=S-MA, エチレン・N-メチル-N-ビニルアセトアミド共重合体=PEMVA (エチレン含量 81.6 wt%), ポリε-カプロラクタム=PCL, ブタジエン-イソブレンジブロック共重合体ゴム=BR-IR.

b) EVA の酢酸ビニル含量は 86 wt%.

c) 1. T. K. Kwei, H. L. Frish, W. Radingan, S. Vogel: *Macromolecules*, 10, 157 (1977)

2. A. Banderet, C. Tournut, G. Riess: *J. Polym. Sci.*, C16, 2601 (1967)

3. G. Riess, J. Kohler, C. Tournut, A. Banderet: *Macromol. Chem.*, 101, 58 (1967)

4. V. L. Alekseenko, I. U. Mishustin: *Zh. Fiz. Khim.*, 33, 757 (1959)

5. USP, 3798289 (J. E. McGrath, M. Motzner) (March 19, 1974)

6. 秋山三郎, 河村雅幸, 金子六郎: 高分子学会第 21 回年会要旨集, No. 1, p. 276 (1972)

7. R. E. Cohen, A. R. Ramos: *Macromolecules*, 12, 131 (1979)

d) 表中のポリマー (3) は両成分ポリマーに相溶するポリマーを示す。

次のように大別^{7,17)}し, それぞれの特徴を明らかにした。

- (1) 形態学的方法
- (2) 固体の物性による方法
- (3) 熱力学的方法

各方法に関してさらに詳細にまとめ一覧した結果を表-4 に示す。ポリマーブレンドの有する性質は複雑なので, その目的や実用面での要求に応じ, 表中の種々の方法を併用して分析する必要がある。(1)は混合状態を直

表-4 高分子ブレンドの相溶性測定試験に関する一覧表^{7,17)}

測定方法	原理 (何を測るか)	長 所, 短 所	測定限界	簡便性*
(1) 形態学的 方法	透明性	透明度	{ 400nm程度(可視光線下限)	◎
	屈折率	屈折率		◎
	光学顕微鏡	光の透過と吸収差	{ 0.4~1 μm 程度	◎
	位相差顕微鏡	屈折率の差		◎
	電子顕微鏡	電子線透過と吸収差, 回折による像	5~10nm程度	△
	光 散 乱	相関関数, 不均一度パラメータ, コード長, R_g	100nm程度	○
	中性子線小角散乱	孤立鎖の慣性半径 (R_g)	5~50nm程度	×
(2) 固体物性 による 方法	X線小角散乱	密度差 ($\Delta\rho^2$), コード長, 粒子間距離, R_g	数 nm 程度	△
	X線回折	結晶性, 格子間距離	0.1nm程度	◎
	けい光法	けい光強度, 分子間エネルギー移動	セグメント単位	△
	比容の加成性	密度・比容	—	◎
	屈折率法による T_g 測定	T_g , 屈折率	セグメント単位 5~15nm程度	◎
	ディラトメトリー	T_g , 熱膨張係数	"	○
	DTA, DSC	T_g , 定圧比熱	"	◎
	TOA, TP ²¹⁾ (熱光度分析)	T_g , 複屈折, 透過光強度	"	○
	力学緩和測定	主分散, 副分散	5~10nm程度	△
	誘電緩和測定	主分散, 副分散	"	△
(3) 熱力学的 方法	誘電損失熱測定 ²⁹⁾	主分散, 損失等高線図 (コントアーマップ)	"	○
	パルス NMR の測定	T_1 (スピン・格子緩和時間) T_2 (スピン・スピン ")	10nm程度 0.1nm程度	△
	共通溶液からの沈殿性	沈殿濃度	—	○
	混合熱	溶解熱	—	△
	粘度 (Feldman法)	ホモポリマー, ブレンド物の粘度	—	◎
	浸透圧	相互作用パラメータ (χ)	—	△
	相溶性パラメータの比較	ポリマーの溶解パラメータ (δ)	—	○

* 簡便性に優れる順に◎○△×とした

接観察で分散粒径との対応づけが可能な方法である。(2)は固体の物性から相溶性を調べる方法であるが、ポリマーの主鎖の運動性に着眼し、ブレンドにおけるガラス転移点を知る方法は精度もよく有効である。(3)は混ざるかどうかを熱力学的に説明する側面を持ち、分子間の相互作用を論ずるには有効な方法である。

3.2 測定法に関する具体例

表-4の一覧表をみるとそれぞれの測定法は何を測る

かという点に特徴をもち、かつ種々その測定限界を内在している。そこでポリマーブレンドの分散粒径との対応において、図-1に示すように大きく3箇所の区分において整理すると一層理解しやすいと考える。すなわち、初めに5nm付近でいわゆるポリマーのセグメント状混合⁴⁾域を示す限界で、分子状混合を意味する場合はこれ以下のオーダーでなければならないであろう。

次にガラス転移点 (T_g) がブレンドにおいても唯一と

図-1 ミクロおよびマクロ相分離過程とその区分

なるための限界域で 15nm 付近^{18~20)}である。第 3 は 400 nm 付近で可視光線の波長にかかる領域である。なお図中の A, B, C, D は各相群をこの区分で分けた記号を示し、この順に分散粒径が大きくなっている。たて方向の矢印はたとえば加熱をするなどして、各系を相分離の方向に処理する内容を意味している。またⓐで示した部分は AB 両相を含むところで、表-1, 2 に集約された相溶系はⓐに対応するものと考えてよい。ここでは上記の区分に従ってそれぞれのオーダーに対応する測定法について順に具体例をあげて説明する。まず可視光線波長を利用する (1) 熱光度分析 (TP) 法、次にポリマーの主鎖の熱運動に伴う T_g を観測する 2 つの方法、すなわち (2) 力学緩和の測定 (ネジリ幅振動法) および (3) 誘電損失熱測定法で、(1)~(3) はいずれも著者らが独自に開発した具体例である。次にセグメントオーダーすなわち、分子状混合状態の分析が可能である最近の方法、(4) パルス法 NMR, (5) X-ray 小角散乱法、(6) 中性子線小角散乱法について各々の具体例をあげて説明する。ただし、これらの方法は他^{3,7)}にも紹介しているので、ここでは略記するにとどめる。最後に (7) 拡散速度の測定に触れ、最近の界面測定技術の進歩がもたらすポリマー相溶性に関する定量的な議論の展望をしたい。

3.2.1 熱光度分析法²¹⁾ (Thermo-photometry; TP 法)

ブレンド試料の温度変化に伴う可視光線透過光強度を自動記録させる方法で、装置の略図を 図-2 に示す。相溶性の期待できる少量のブレンドフィルムを直径 5 mm

図-2 熱光度分析 (Thermo-photometry) 装置²¹⁾ 図-3 TP 法による PVN/PMA ブレンドの透過強度の温度依存性²⁸⁾

の穴あきホルダーに挟み、加熱炉中へ挿入して測定する。ポリ硝酸ビニル (PVN)/ポリアクリル酸メチル (PMA) 系で測定した結果を図-3 に示す。昇温速度 0.2 deg/min. 各ブレンド組成比に対する透過光強度曲線は相分離を示す温度に達すると屈曲し降下しはじめる。強度の降下が一定値になる直前で加熱をやめ、温度下降させると図中の点線で示されるように透過光強度の回復が観察されるが、それは組成によっては完全回復していないことがわかる。この事実は、別に PS/ポリビニルメチルエーテル (PVME) 系²²⁾でも見い出されており、核生成メカニズムによって相分離が進行する場合に観測される現象であると推定される。これと同類の方法に複屈折

による偏光強度変化を利用する TOA (Thermo-optical Analysis) 法²³⁾があり, PS/ポリフェニレンオキサイド (PPO) 系の測定が報告されている。いずれにしても, クラウド点の測定という点で, 可視光線波長域での相溶, 相分離境界点を決定でき, ブレンドの相図を作成するには簡便な方法である。なお図-3 から得た相図は次項に示す。

3.2.2 TBA 法による動的力学損失の測定²⁴⁾

動的力学緩和の測定は最も広く相溶性の測定に用いられてきた。実験的には一定周波数のもとに弾性率と損失弾性率の温度依存性を測定して温度分散を求める方法^{20,25)}が一般的である。このうち, ここではねじり幅振動法 (TBA=Torsional braid analysis) を利用して, その力学損失すなわち次式に従う対数減衰率 A を一定振幅間の自由減衰振動による振動回数の計測法を用いて自動記録する測定法^{24,26)}を用いた具体例を紹介する。

$$A = \frac{1}{n} \ln \varphi_0 / \varphi_n \quad (\varphi_0 / \varphi_n = \text{const}) \quad (1)$$

n は振動回数, φ_0 , φ_n はそれぞれ初期, 終期の一定振幅を示す。 A は普通 1~2 Hz の低周波のもとで温度関数として測定される。一般に 2 相分離系では力学損失の温度分散曲線はダブルピークを示し, 相溶系ではシングルピークを示すことで容易にブレンドの相溶性を測定できる。ここでは, 上述の PVN/PMA 系をもとに braid としてろ紙を用い, その含浸試料を作製し, 図-4 に示

図-4 低温用動的力学的損失測定装置のネジり振子系²⁴⁾

す低温用試作動的損失測定装置²⁴⁾で測定したユニークな例²⁷⁾を示す。この試料は一定の熱処理条件により相分離状態から相溶状態へ移行する現象が観測されたので, 図-5 に示すようにまず初めに, 90°C で 10 分間熱処理して相分離状態を示す試料にした後, 定めた温度で 30 分間アニールし, ただちに -50°C に急冷した試料を測定した。こうしてシングルピークを示す温度を求めればそれより低温に相分離温度は存在しないので, ポリマーの主鎖セグメントの熱運動オーダーで生じる相図のタイプを予測できるわけである。なお対称性のよい単分散曲線を示す温度を終点とするため温度分散曲線における対称性の値が 1.10~1.15 間, 標準偏差値は 0.75~0.80 間の一定値に達する温度でその終点を定めている。

図-6 にアセトンを共通溶媒にして溶媒蒸発法でブレンドした試料のデータを示す。図中, 右肩に示した()内の数値はアニール温度を示し, それぞれ低温になると

図-5 TBA 測定のための PVN/PMA ブレンド試料の熱処理法²⁷⁾

図-6 熱処理後, 急冷した PVN/PMA ブレンド試料における対数減衰率の温度分散挙動²⁸⁾
熱処理は各組成とも()内のアニール温度で 30 分間行なう。

図-7 動的力学損失の測定より求めた PVN/PMA ブレンドの相図²⁸⁾

図-8 PVN/PMA ブレンドの相図と相溶系を形成する場合の動的損失の極大値を示す温度 (T_{Dmax})

シングルピークを示すようになる。とくに PVN/PMA, 3/7 の組成では, 90°C でアニールした場合は組成の高い PMA のピーク値の方が 1 も高いが, 70°C になると

この高さが明らかに逆転し, PVN のピーク値の方が高く出現している。THF を溶媒にして製膜した場合も, 3/7 の同一組成で, 全く同じ結果を得た。次に図-6 の結果にもとづいて作成した相図を図-7 に示す。これは PVN の組成の低い方に最小値を持つ LCST 型である。そこで先の PVN/PMA, 3/7 の組成の力学損失の逆転挙動を調べるにあたり, 図-8a) のように A, B, C 点を与えて考える。90°C の A 点では相分離状態間の 2 層の組成比は PMA の割合が多く, 損失ピークは当然高い, しかし B 点になるとその組成比は 2 層間で等しくなり, C 点では明らかに組成比は逆転する。図-6 におけるアニール温度は 70°C なのでこの場合, 実測の方が 5°C ほど高いが, 60°C のアニールではさらに顕著な逆転結果を得た (図では略す) ことから, 相図の形によってこの逆転現象が理解できる。図-7 の上部の線は先に触れた TP 法で相分離点を調べたデータであり, TBA 法よりかなり高い値を示している。PVN 成分の分率の両端部は, この系の性質上, TP 法では実験的に測定が不可能²⁹⁾であった。図-8 の b) は動的損失最大値を示す温度 T_{Dmax} を相溶性ブレンドについて求めたものである。相分離した場合, ピーク値は矢印に T_{Dmax} を与えて平衡状態となる。以上, 力学緩和の測定から相図が画ける系では, そのブレンド組成をよく再現し, 臨界点の決定や相図の型に関する有効な情報を主鎖のミクロな熱運動単位で提供することを示した。

3.2.3 誘電損失熱測定法²⁹⁾

誘電緩和の測定は複素誘電定数を温度と周波数の関数として測定する方法で, 測定においては動的誘電率 ϵ' および誘電損失率 ϵ'' または $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ を一定の周波数における温度関数として求めるか, 一定の温度における周波数関数として求める。特徴は広範囲の周波数を連続的に変化させるのが容易なので緩和時間の分布で議論しやすいことである。一方無極性ポリマー材料ではデータが得られないという点で, 主鎖の運動を知る上で力学的方法や DSC などに比較して制約がある。

ここでは DTA 法を利用した誘電損失熱測定装置²⁹⁾により, 誘電損失の等高線図 (コントワーマップ, $\log f \sim (1/T) \sim \text{loss}$) を画くことによってブレンドの相溶性が判定できる方法をその原理とともに紹介する。有極性ポリマー試料に交流電場を印加すると誘電損失を生ずるので発熱する。これを比較側 (レファレンス) との温度差 ΔT として等速昇温しながらとらえれば, 誘電損失の温度分散曲線が画ける。誘電損失 ϵ'' は次式で定められる。

$$\epsilon'' = 4 Q / E_0^2 f \quad (2)$$

ここで Q は単位時間, 単位体積あたり試料により発生

する熱量, f は交流電場の周波数, E_0 は電場の強度 (電位コウ配) を示す。

試料側とレファレンス側との温度差 ΔT がこの Q に比例すると仮定すれば,

$$\epsilon'' = A \Delta T / f V_0^2 \quad (3)$$

ここで A は試料の密度や比熱に依存する定数を示し, V_0 は印加電圧である。従って, ΔT に比例する量として DTA 曲線のベースラインからの高さ Δh をとれば, ϵ'' に比例する量 ϵ''^* をその比例定数 B として次式で定められる。

$$\epsilon''^* = B \Delta h / f V_0^2 \quad (4)$$

このようにして得られた $\epsilon''^* \sim$ 温度曲線を 図-9 に示す。相溶性のため, 周波数変化に伴う各曲線はシングルピークを示している。右上りの部分はイオン伝導による影響である。こうして得られたサーモグラムを紙面に垂直に ϵ''^* をとり, 周波数 f , 温度の逆数 $1/T$ を各々たて, 横軸にとってプロットするわけである。図-10 に相溶性ブレンド PVC/EVAc (エチレンビニルアセテート共重合体, Ac 含量 86 wt%) 系を図-10 に, PVN/PVAc 系を図-11 に, 非相溶性ブレンド PVAc/EVAc 系の例を図-12 示す。相溶性がよい図-10 の場合, 両成分ポリマーの稜線の間新しい 1 本の稜線が現われる。また図-11 の場合は, 両成分ポリマーの稜線とは違う場所にやはり 1 本の稜線が現われている。ところが非相溶系では図-12 のように 2 本の稜線がはっきり現われ, 各成分

図-9 相溶性ブレンド PVN/EVAc (3/7) の種々の周波数における ϵ''^* の温度分散曲線²⁹⁾
(EVAc は VAc 含量 86wt%)

図-10 相溶性ブレンド PVN/EVAc (3/7) の誘電損失等高線図²⁹⁾
紙面に垂直方向に誘電損失熱 $\epsilon''^* (\propto \epsilon'')$ をとっている。(ブレンドの稜線 — — —)

図-11 相溶性ブレンド PVN/PVAc (3/7) の誘電損失等高線図²⁹⁾

ポリマー固有の稜線と一致する。従って, 等高線図の稜線の現われ方から相溶性の判定が可能である。

次に相溶性ブレンドのようなシングルピークを与える誘電損失率 ϵ''^* の周波数分散曲線 (たとえば図-10 をたて軸に平行に切る) を規格化して 図-13 のような $\epsilon''^*/$

図-12 非相溶性ブレンド PVAc/EVAc (3/6) の誘電損失等高線図²⁹⁾

2つの稜線はホモポリマーが示すそれぞれの位置と一致している。

at 70°C

図-13 相溶性ブレンドの規格化誘電緩和曲線²⁹⁾
 $f_{\max}$ は $\epsilon''_{\max}$ (誘電損失熱のピーク値) の周波数を示す。

$\epsilon''_{\max} \sim \log(f/f_{\max})$ 曲線を描き、測定温度や試料の相違などに基づく $\epsilon''_{\max}$ の高さの違いを規格化すると、緩和の分布曲線の形や半値幅から、相溶性に関する半ば定量的な議論ができることを示す。図に示すように PVN/PVAc 系では成分ポリマーのみの分布に近く、ごくわずかに分布の幅が広がる程度である。図-14 に、PPO/PS-PCIS (スチレンクロルスチレン共重合体) 系で得られた規格化分布曲線³⁰⁾を示す。なお、 β は適値幅パラメータを表わす。このように相溶性ブレンドでは単一ポリマーのみで示す分布と類似して正規分布に近づき、ガウス分布を仮定した計算曲線とも近似して有効な測定法になる。近年、この誘電緩和規格化曲線法による報告^{31,32)}が増加しつつある。半値幅でどの程度の値から相分離系のダブル

図-14 相溶性ブレンド PPO/PS-pCIS (40/60) の規格化誘電緩和曲線³⁰⁾

$\{\epsilon''(w)/\epsilon''_{\max} \sim (f/f_{\max})\}$ と理論曲線 $\beta=0.8$ (—); $\beta=1.0$ (---)

PS-pCIS 中の pCIS 55.8 mol% ブレンド……
 (△) 177°C, (▽) 182°C, (○) 188°C

PS-pCIS 中の pCIS 63.5 mol% ブレンド……
 (▲) 161°C, (▼) 169.4°C, (●) 175.4°C,
 (■) 188.5°C

図-15 パルス法 NMR による PR/PVME 系の相分離過程の追跡 (Nishi ら)²²⁾

RS/PVME (50/50) ブレンドを 130°C で相分離させ、系のスピン-格子緩和時間を 50°C で測定
 (○: 0, ●: 40 s, △: 2 min, ▲: 8 min, □: 32 min) では 180° と 90° パルス間の間隔

ピークを示すようになるか、その境界を定めることが今後の課題であろう。

3.2.4 パルス法 NMR

パルス法 NMR を用い、固体高分子のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定してブレンドの相溶性を論ずる方法で、比較的に新しく、研究例もまだ多くない。ポリマーブレンドでは成分ポリマーの T_1 が大きく異なる場合が多いので、パルス法 NMR で、相分離中の濃度変化を検出できる。図-15 に西ら²²⁾による PS/PVME (ポリビニルメチルエーテル), 50/50 のブレンドについて行なった例を示す。相溶性ブレンドでは 180° と 90° パルスをスピン系にかけ、180° パルスにより倒されたスピン系の

信号 S の回復度合いを、パルス間隔 τ に対してプロットすると図中のオリジナルのケースのように T_1 は一つだけで一定の傾きを持つ直線となる。 S は多成分系の場合、各相からの信号の和に対応し、

$$S(t) = \sum_i S_i \exp(-\tau/T_{1,i}) \quad (5)$$

となる。しかし、これを 130°C に保つと、この系は LCST 型相図^{33,34)}を持つので、相図の上側に入り相分離をはじめめる。相分離後、一定時間後に急冷した試料の T_1 の測定を低温で行なうと、図に示されるように折れ曲り点が現われる。これは系が 2 相分離して、各相の T_1 が異なるからである。ここで注目されることは、直線の傾きは変化するが、その屈曲点の S の位置はほとんど変わらないことで、これは分離相の濃度は変化するが、相全体の両成分の分率は変わらないというスピノーダル分解に対応しているためと考えられた。このように T_1 の測定により、ブレンドの均一性の測定はもとより相分離メカニズムに対する知見も得られる。なおこの他スピン-スピン緩和時間 T_2 をブレンドについて測定³⁵⁾し、分子運動性との関係を調べる方法も、相溶性と関連して行なわれている。

3.2.5 X線小角散乱法 (SAXS)

このX線および次項の中性子線散乱に関しては別に詳細に解説しているので、ここでは具体例の結果についてのみ触れておく。X線小角散乱の測定で求められる層間距離約 10nm 以下のオーダーでの“コード長¹⁷⁾”を相溶性ブレンド系について測定したデータ⁴⁾を図-16に示す。

この系では PVC をブレンドすることによって PCL (ポリ-ε-カプロラクタム) のコード長は PVC 成分の増加と共に減少し、PCL 体積分率約 70% 以下では 5nm 以下になり、PCL 自身の孤立鎖としての広がり (慣性半径 R_g) より小さくなっていて、この系がセグメントオーダーでブレンドされていることが明らかである。また両成分の電子密度差 $\Delta\rho^2$ を求めた結果からも、同じ 70%

図-16 PVC/PCL (ポリ-ε-カプロラクタム) ブレンドのコード長の組成依存性⁴⁾

○: PVC 層のコード長

●: PCL 層のコード長 (ラメラ厚)

図-17 PoClS (ポリオルトクロルスチレン) 中の PSD (重水素化ポリスチレン) からの中性子線小角散乱 (SANS) に基づく分子量⁴⁾

以下で $\Delta\rho^2 \approx 0$ となり、PCL の結晶相と PVC の非晶相との電子密度が一致することが示された。一方長周期の測定⁴⁾から、PCL のラメラ間に PVC が溶け込む事実も指摘された。これらのことはX線小角散乱法が、分子状混合を測定できるという点で、相溶性の有力な決定法¹⁴⁾になっていることを意味している。

3.2.6 中性子線小角散乱法 (SANS)

この方法は慣性半径 (R_g : radius of gyration) を固相状態で直接求めるなどの利点を有し、現在注目を集めている新しい測定法である。ブレンド中の方の成分に重水素化した試料を用い、重水素化物からの中性子線散乱強度を測定することで、媒体である他方の成分ポリマーとの相互作用を観測するわけで、高分子希薄溶液系の光散乱現象と同一原理を用いる。具体例として、DPS (重水素化ポリスチレン)/PoClS (ポリオルトクロルスチレン) 系で PoClS 中の DPS の挙動を調べた Russell ら⁴⁾の測定結果を図-17に示す。データの解析より濃度 $C=0$ で $R_g=12 \pm 5$ nm となり、希薄溶液における θ 状態での $R_g=9.0$ nm より膨張していることが示された。つまり PoClS は PS の良溶媒であるわけである。また $K \cdot C/R(0) \sim C$ のプロットの傾きを同図より求めた結果、第 2 ビリアル係数 A_2 は誤差範囲内で $A_2=0$ であることが示された。ここで $R(0)$ は $\theta=0$ での Rayleigh 比を示す。このように R_g や A_2 を調べることによって、溶液系の溶媒と溶質間と同様に固相ブレンド系における相溶性の決定が可能である。

3.2.7 エネルギー分散型検出システム (EDX) を持つ走査型電顕 (SEM) による拡散速度の測定

これは、最近の界面測定技術の進歩の途上にあるもので、エネルギー分散型検出システムを備えた分析用 SEM によってポリマー界面の濃度コウ配の経時変化を追跡する方法である。以下に示す系が唯一の測定例である。Pri-ce ら³⁶⁾は相溶性ポリマー対として PVC と PCL を選び、

表-5 PVC とポリカプロラクトン系の相互拡散³⁶⁾
(70°C) におけるポリマーの拡散距離³⁷⁾

時 間 t (min)	平均拡散距離 $\bar{x}$ (nm)
	ポ リ マ ー*
0.017 (1 sec)	10 (100 Å)
0.1 (6 sec)	20 (245 Å)
0.2 (12 sec)	30 (346 Å)
0.5 (30 sec)	50 (548 Å)
1	80 (775 Å)
5	170
10	250
30	420
60	600 (6,000 Å)

Einstein 式 $\bar{x} = (Dt)^{1/2}$ * ポリマー／ポリマー拡散係数 $D = 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$

両ポリマー界面を形成し、その界面における PVC の浸透性を Cl 原子を利用して調べ、70°C における相互拡散速度を測定した。井上³⁷⁾はそのポリマー／ポリマー拡散係数値を用い、Einstein の式より平均拡散距離 $\bar{x}$ (nm) を算出して表-5 に示す結果を得た。表によるとたとえば1分間では、約80nm もの速さで一方のポリマーが浸透する事実が明らかである。この方法は相溶性の定量的考え方への第一歩ともなり、今後種々の相溶系に対して応用されるであろう。

付記：稿を終るにあたり、測定装置に関して一貫してご指導、ご協力を賜わった農工大、金子六郎教授に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) L. Bohn : *Rubber Chem. Technol.*, 41, 459 (1968)
- 2) S. Krause : *Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, C7, 251 (1972)
- 3) 秋山三郎：高分子学会編，“ポリマーアロイ”，第3章2節，p.130，東京化学同人（1981）
- 4) T. P. Russell, R. S. Stein : *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B17 [4], 617 (1980)
- 5) 西 敏夫：高分子，27, 483 (1978) ; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B17 [3], 517 (1980)
- 6) D. R. Paul, S. Newman, ed.: "Polymer Blends" Vol. 1, 2, Academic Press, New York (1978)
- 7) 秋山三郎，西 敏夫，井上 隆：“ポリマーブレンド-その相溶性と界面”，CMC 出版 (1979)
- 8) O. Olabishi, L. M. Robeson, M. T. Shaw : "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York (1979)
- 9) 小高，井手，荻野，西編集：高分子学会編，“ポリマーアロイ”，東京化学同人（1981）
- 10) I. C. Sanchez, in "Polymer Blends", Vol.1, p. 115, Academic Press (1978)
- 11) S. Krause, in "Polymer Blends", Vol.1, p.15, Academic Press (1978)
- 12) G. L. Brode, J. V. Koleske : *J. Macromol. Sci., Chem.* 6 [6], 1109 (1972)
- 13) J. V. Koleske, R. D. Lundberg : *J. Polym. Sci., A-2*, 7, 795 (1969)
- 14) F. B. Khambatta, F. Warner, T. Russell, R. S. Stein : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 1391 (1976)
- 15) G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torti : *J. Polym. Sci., A* 3, 4263 (1965)
- 16) G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, C. Carlino, E. Chiellini, G. Montagnoli : *Macromolecules*, 2, 311 (1969)
- 17) 秋山三郎：高分子，29, 819 (1980)
- 18) D. Kaplan : *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2615 (1976)
- 19) M. Matsuo, C. Nozaki, Y. Jyo : *J. Electron Microsc.*, 17, 7 (1968)
- 20) 松尾正人：プラスチック，17, 7 (1966)
- 21) 秋山三郎，金子六郎：高分子論文集，31, 12(1974)
- 22) T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei : *Macromolecules*, 8 [2], 227 (1975)
- 23) A. R. Shultz, B. M. Gendron : *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 461 (1972)
- 24) 秋山三郎，金子六郎，松本 勲：東京農工大学一般教育部紀要，15, 47 (1979)
- 25) たとえば，高柳素夫：プラスチック，13, 1 (1962)
- 26) 金子六郎，清水 宏，秋山三郎：高分子化子，23, 97 (1966)
- 27) 秋山三郎，松本 勲，仲田正信，金子六郎：高分子論文集，33, 238 (1976)
- 28) 秋山三郎，野口 誠，金子六郎：高分子学会予稿集，27, No. 3, p.394 (1958)
- 29) S. Akiyama, Y. Komatsu, R. Kaneko : *Polym. J.*, 7, 172 (1975)
- 30) R. E. Wetton, W. J. MacKnight, J. R. Fried, F. E. Karasz : *Macromolecules*, 11, 158 (1978)
- 31) K. Naito, G. E. Johnson, P. L. Allara, T. K. Kwei : *Macromolecules*, 11, 1260 (1978)
- 32) P. S. Alexandrovich, F. E. Karasz, W. J. Macknight : *J. Macromol. Sci.,-Phys.*, B17 [3], 501 (1980)
- 33) M. Bank, J. Leffingwell, C. Thies : *J. Polym. Sci., A-2*, 10, 1097 (1972)
- 34) L. P. McMaster : *Macromolecules*, 6, 760 (1973)
- 35) R. A. Assink, G. L. Wilkes : *Polym. Eng. Sci.*, 17, 606 (1977)
- 36) F. P. Price, P. T. Gilmore, E. L. Thomas, R. L. Laurence : *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 63, 33 (1978)
- 37) 井上 隆：合成ゴム技術講演会予稿集，p.11 (1980)