色材における基礎科学講座 (第I講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 80 [7], 301-309 (2007)

—高分子の相溶・相分離の基礎科学—

1. 高分子混合系の相溶性

扇澤敏明*

1. はじめに

多くの材料は、純粋な物質からではなく物質の混合により作製されている。色材に関しても同様であり、たとえば、顔料や染料を混ぜることにより、多くの物を着色することから考えても、混合はかなり重要である。異なるものどうしを混ぜるということに関して、液体どうしを混ぜる場合は、基本的に、低分子どうしあるいは高分子どうしでも考え方は同じである。ここでは、高分子どうしの混合に関して解説する。

より高性能・高機能な高分子材料を得るために材料の複合化が多くなされており、混合の組み合わせの多様化および混合技術の進展がめざましい。これにともない、高分子混合系（ポリマーブレンド・アロイ）の研究も発展してきた。もちろん、科学的な理解を深めようとする基礎的な研究も活発に行われてきた。相構造・界面などの制御を緻密に行うために、相溶性の研究は多成分系材料の設計に欠かせない。それゆえ、ここではまず最も基礎的な事柄として、高分子混合系において見られる相図を示し、その熱力学的な解釈を概説する。そして、相溶性と最も密接な相互作用について説明するとともに、相図に影響を及ぼす外場の効果についても述べる。

2. 相 図

種類の異なる高分子どうしが分子ないしはモノマーの次元で相互に溶解するか否かについては、本来熱力学的に議論すべきであり、実験的にそれを確認しなければならない。もちろん、平衡状態あるいは非平衡状態での議論かを明らかにしておく必要がある。

混ざりやすさの程度を示すものとして、相溶性という用語がある。これは相互溶解性の略語（miscibility, mutual solubility）として熱力学的定義に従って、本来限定的に使われるべきものであるが、相分離している（非相溶な）混合系に対しても、混ざりにくさの程度を示すために使われる。これに対して、異種高分子の組み合わせによっていかに容易に所期の材料性能、たとえば、耐熱性・強度・耐衝撃性などが得られるかという尺

度、つまり具体的な材料という立場で議論する場合は、相容性あるいは混和性という言葉を使うことが妥当である。たとえば、非相溶な混合系の材料性能を上げた場合、相容化を行ったという使い方をしている。“相溶性”と“相容性”の字が異なることに注意していただきたい。ここでは、熱力学的定義に従った相溶性、つまり、平衡としての相溶性について記述する。相溶性を議論する場合、温度－組成図上に相溶・非相溶の領域をあらわした相図を用いることが多い。もちろん、圧力などを熱力学変数とした相図も用いられる。

種類の異なる高分子は、水とアルコールのように分子次元では溶け合わず、水と油の仲にあるのが一般である。相図で示せば、図-1のように測定可能な範囲のほとんどで相分離する。低分子化合物どうしの混合では、“like dissolves like”，つまり、“化学構造が似たものどうしはよく溶け合う”という一般則が知られている。たとえば、ベンゼンとシクロヘキサンは相溶する。エチルアルコールとトルエンほど構造が異なってもよ

図-1 典型的な高分子混合系の相図（UCST型）

【氏名】 おうぎざわ としあき
 【現職】 東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 准教授
 【趣味】 草花
 【経歴】 1987年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。1987年DuPont社客員研究員。1989年通産省工業技術院繊維高分子材料研究所。1993年同物質工学工業技術研究所。1994年現職。

受付日：2007年6月14日 受理日：2007年6月19日

Miscibility in Polymer Mixtures

Toshiaki OUGIZAWA

*東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻
 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-33 (〒152-8552)

く溶け合うが、水とヘキサンほどの違いになると溶け合わなくなる。これに対して、高分子混合系ではポリエチレンとポリプロピレンほど構造式のうえで似ていても溶け合わない（しかし、最近ではせん断流動場で溶け合うことが報告されている¹⁾）。ポリブタジエン（PB）と重水素化PBでさえも低温では溶け合わず、相分離することが報告されている²⁾。このように、異種高分子は相互溶解しないのが一般的であり、相溶性が悪いものがほとんどである。

今までに確認されている高分子混合系の典型的な相図をまとめて図-2に示す。図-2a)のように、臨界点が2相領域の高温側に位置している高温溶解型の相図は、UCST（Upper Critical Solution Temperature, 上限臨界共溶温度）型の相図と呼ばれている。図-2b)は、逆に臨界点が2相領域の低温側に位置している低温溶解型の相図であり、LCST（Lower Critical Solution Temperature, 下限臨界共溶温度）型相図と呼ばれている。図-2c)は、UCSTとLCSTが対であらわれているものである。図-2d)は、それらが合体し、砂時計型をした相図である。また、図-2e)のように、閉じた2相域を有するループ型相図も、水を含む混合系などで見られている。LCSTとUCSTの温度軸における位置関係が図-2c)や図-2d)の場合と逆になったものとも考えることもできる。さらに、図-2f)のように、2山（二つの臨界点）のUCST型相図も観察されている。このように、基本的には、UCSTとLCST型相図の組み合わせと考えることができる。

異種高分子の多くが相互溶解しないことから、上記のように臨界点や相境界が測定できる混合系は相溶性が比較的良好系であると言える。そして、溶け合って1相となっている領域が広いほど相溶性が良いことになる。しかし、相図は成分高分子の分子量にも依存するので、相溶性の良し悪しを単純に相図だけから判断することはできない。相溶性をより定量的に議論するには、相互作用パラメータを求める必要がある。さらに、その温度依存性および組成依存性を評価することが好ましい。次の

図-2 高分子混合系における各種相図

項目で、その定義とその内容に関する熱力学的な解釈について述べる。

3. 混合系の熱力学

高分子混合系の熱力学は高分子溶液論から出発しており、本質的にはそれと同じと考えてよい。混合前後の自由エネルギー変化 ΔG_M を混合組成・温度・分子量などの分子特性パラメータの関数として記述すれば、異種高分子が相互溶解するか否か、ひいては相図の位置や形についても定量的に議論できる。

熱力学の第2法則に従って、2成分系は $\Delta G_M < 0$ であれば混合する。ただし、これは混合が起こって1相溶液となるための必要条件であるが十分条件ではない。たとえば、図-3に示すようにこの関係を満たしていても ΔG_M の組成依存性に極大・極小が見られれば、1相状態が安定であるとは限らない。つまり、上に凸の領域では、濃度ゆらぎが発生したほうが ΔG_M が低下することになり、相分離したほうが安定となる。それゆえ、1相状態が安定に存在するためには、 ΔG_M の組成 ϕ に関する二次微分が、温度と圧力一定下において正

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (1)$$

でなければならない。式(1)の関係は、すべての組成域($0 \leq \phi \leq 1$)において ΔG_M が下に凸であることを示している。この場合、濃度ゆらぎが起こると ΔG_M が増加するので、1相状態のほうが安定となる。

相図における1相域と2相域の境界であるバイノーダル曲線上では、平衡を保ちながら2相I、IIが共存し、その場合両成分の化学ポテンシャルが等しくなる。つまり、

$$\Delta \mu_I^I = \Delta \mu_I^{II}, \quad \Delta \mu_2^I = \Delta \mu_2^{II} \quad (2)$$

となる。ここで、 $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$ である。各成分

のモル数を n_i 、体積分率を ϕ_i としてあらわしている。

また、2相域の中で相分離様式（次回で説明）が変化するス

図-3 温度 T_0 における ΔG_M と相図との関係

ピノーダル点は、図-3の ΔG_M 曲線の変曲点として与えられる。つまり、

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} \right)_{P,T} = 0 \text{ あるいは } \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} \bigg|_{\phi_2^c} = \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial \phi_2} \bigg|_{\phi_2^c} = 0 \quad \dots\dots (3)$$

を満足する曲線である。

さらに、相図上の臨界点Cは、バイノーダルとスピノーダルが一致する点であり、次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi^3} \right)_{P,T} = 0 \quad \dots\dots (4)$$

したがって、 ΔG_M が定式化できていれば、相図を式(2)および式(3)より計算することができる。また、相安定性の限界の議論は式(4)により行うことができる。

3.1 Flory-Hugginsの混合自由エネルギー

高分子混合系の ΔG_M として最も一般に用いられているものにFlory-Hugginsの式がある。これは、混合にともなう体積変化がないと仮定して、単純な格子模型を用いて ΔG_M を記述したものであり、高分子1/高分子2からなる混合系に対して次式で与えられる³⁾。

$$\frac{\Delta G_M}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad \dots\dots (5)$$

ここで、 r_i は、高分子鎖当たりのセグメント数であり、 V_r は格子(セグメント)のモル体積である。式(5)の右辺第1・2項は、高分子鎖を格子に配置する、いわゆるコンビナトリアルエントロピー項($-\Delta S_c$)である。 χ_{12} は相互作用パラメータ、あるいは“カイ”パラメータと呼ばれており、単位をもたない量である。 χ_{12} は、内容的に混合エンタルピー(ΔH_M)とともに $-\Delta S_c$ 以外のエントロピー変化の寄与も含むパラメータである。

式(5)をもとに化学ポテンシャルの変化は次式として記述される。

$$\frac{\Delta \mu_1}{kT} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} = \ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2 + r_1 \phi_2^2 \chi_{12} \quad \dots\dots (6)$$

χ_{12} が組成に依存しない場合は、式(4)の臨界条件から臨界点の組成($\phi_{2,crit}$)および χ_{12} ($\chi_{12,crit}$)は次式で与えられる。

$$\phi_{2,crit} = \frac{1}{1 + (r_2/r_1)^{1/2}} \quad \dots\dots (7)$$

$$\chi_{12,crit} = \frac{1}{2} (r_1^{-1/2} + r_2^{-1/2})^2 \quad \dots\dots (8)$$

χ_{12} が $\chi_{12,crit}$ (常に正)の値よりも小さい場合には、混合系は相溶する。

図-4 $-\Delta S_c$ と高分子鎖当たりのセグメント数との関係

高分子どうしの混合系では、図-4に示すように $-\Delta S_c$ 項は常に負であるが、低分子どうしの混合系と比べるとその絶対値が非常に小さいので、おもに χ_{12} の値が相溶性を支配していると言える。これは式(8)からも理解できる。分子量が無限大になれば $\chi_{12,crit} = 0$ となり χ_{12} の値のみにより相溶-非相溶が論じられる。以上より、高分子混合系の相溶性に関する議論は、 χ_{12} の大小を論じることにはほかならない。

χ_{12} の中身としてvan Laar流のセグメント間接触エネルギーのみを考えれば、

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta\epsilon}{kT} = \frac{z}{kT} \left\{ \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} - \epsilon_{12} \right\} \quad \dots\dots (9)$$

となる。ここで、 $-\epsilon_{ij}$ はi-iセグメント間ポテンシャル曲線の極小値である。混合系で新たにできる異種接触1-2と同種接触1-1、2-2のエネルギー差 $\Delta\epsilon$ に基づいている。最隣接セグメント数(配位数) z のうち同種接触となる確率と異種接触となる確率は、組成 ϕ_i の関数として式(5)に組み込まれている。式(9)における $\Delta\epsilon$ は、正・負いずれの場合もあり得る。 $\Delta\epsilon > 0$ の混合系が吸熱系あるいは斥力系であり、 $\Delta\epsilon < 0$ の系が発熱系あるいは引力系である。 $\Delta\epsilon$ 、 z などは温度変化に対し鈍感な量であるとみなし得るので、 χ_{12} の温度依存性は次式で近似される場合が多い。

$$\chi_{12} = C_1/T \text{ (あるいは) } \chi_{12} = C_0 + C_1/T \quad \dots\dots (10)$$

定数 C_1 (あるいは C_0 と C_1)を求めることにより、 χ_{12} の温度依存性を評価することができる。つまり、 χ_{12} の温度依存性は、図-5のような単調減少または単調増加する曲線のいずれかであらわされる。斥力系では温度上昇とともに χ_{12} が減少し、 $\chi_{12,crit}$ 値と交わる点が考えられる。これがUCSTである。分子量(あるいは r_i)が大きいくほど、また $\Delta\epsilon$ が大きいくほどUCSTは高温側に移動し2相域が広がる。一方、引力系では χ_{12} は常に負であり、 $\chi_{12,crit}$ よりも大きくなることはない(もちろん C_0 の値による)。すなわち、全温度域で相溶し、UCSTもLCSTもあらわれないはずである。

図-5 Flory-Huggins式(5)から導かれる χ_{12} の温度依存性

また、異分子間に水素結合などの特異的相互作用がない非極性高分子どうしの混合では、 $\epsilon_{12} \approx \sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}}$ と近似できるので、式(9)から χ_{12} は

$$\chi_{12} = \left(\frac{V_f}{RT} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 \dots\dots\dots (11)$$

として、溶解度パラメータ $\delta (= (\Delta E_v/V)^{1/2})$ 、 E_v ：モル蒸発エネルギー)の差の2乗の形であらわされる。成分ポリマーがいずれも高分子量(r_1, r_2 ：大)であれば、式(5)における $-\Delta S_c$ 項は絶対値の小さな負の値となり、式(8)の $\chi_{12, \text{crit}}$ の値はかなり小さくなる。したがって、式(11)の δ_i にほんのわずかな差があれば、 χ_{12} が $\chi_{12, \text{crit}}$ の値より大きくなってしまい、相互溶解は起こらないことになる。ほとんどの異種高分子が非相溶であるという一般的な現象が式(5)および式(11)から説明される。

以上、Flory-Huggins式における χ_{12} の中身としてvan Laar型の接触エネルギーのみを考えることによって、①異種高分子がほとんどの場合非相溶であるということ、②斥力系におけるUCSTの出現、③UCSTの分子量、 $|\delta_1 - \delta_2|$ 依存性などを見事に説明し得たわけである。しかし、LCSTの出現やLCSTとUCSTがともにあらわれる相挙動を説明することができない。

実際の高分子混合系では、式(5)で考えられていない混合の体積変化が一般に生じ、それがわずかな値であっても相溶性に大きな影響を及ぼす。とくに、体積変化(熱膨張)がLCST挙動に密接にかかわっていることが、混合系の状態方程式理論から予測されており、次節で説明する。

3.2 状態方程式理論による混合自由エネルギー

状態方程式は圧力 P と体積 V および温度 T の間の関係を示すもので、代表的なものとして理想気体の状態方程式($PV = nRT$)やvan der Waalsの状態方程式などがある。高分子液体についても、各種状態方程式が提案されている。ここでは、最も高分子系に用いられているFloryとその共同研究者らによる状態方程式理論⁴⁾を基にして導かれる χ_{12} の表現について示す。

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3}-1} - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{V}} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $\tilde{P} = P/P^*$ 、 $\tilde{V} = V/V^*$ 、 $\tilde{T} = T/T^*$ であり、それぞれ換

算圧力、体積、温度である。 $*$ のついたものは、特性パラメータあるいはハードコアパラメータと呼ばれ、その高分子鎖に固有な値をもつ。換算値であらわされている状態方程式は、すべての高分子に対応し得ることを意味する。ここでは詳細を割愛するが、この式を用いて ΔG_M が導かれている⁵⁻⁷⁾。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_M}{kT} = & N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \frac{rNv^*}{kT} \left[3\phi_1 P_1^* \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3}-1}{\tilde{V}^{1/3}-1} \right. \\ & + 3\phi_2 P_2^* \tilde{T}_2 \ln \frac{\tilde{V}_2^{1/3}-1}{\tilde{V}^{1/3}-1} + \phi_1 P_1^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) \\ & \left. + \phi_2 P_2^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_2} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\tilde{V}} \right] \dots\dots (13) \end{aligned}$$

ここで、 X_{12} は交換エネルギーパラメータ(χ_{12} とは異なる)、 θ_i はサイト分率である。式(13)で、右辺最初の2項は $-\Delta S_c$ 項を示しており、式(5)におけるものとまったく同じものである。

混合の化学ポテンシャル変化は次式となる⁸⁾。

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 = & kT \left[\ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2 \right] \\ & + r_1 P_1^* v_1^* \left[3 \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3}-1}{\tilde{V}^{1/3}-1} + \tilde{P}_1 (\tilde{V} - \tilde{V}_1) + \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) \right. \\ & \left. + \frac{\phi_2 \theta_2 X_{12}}{P_1^* \tilde{V}} \right] \dots\dots (14) \end{aligned}$$

式(13)における $-\Delta S_c$ 以外の項がすべて χ_{12} に含まれると考えれば、 χ_{12} は、

$$\begin{aligned} \chi_{12} = & \frac{V_r^*}{\phi_1 \phi_2 RT} \left[\phi_1 P_1^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) + \phi_2 P_2^* \left(\frac{1}{\tilde{V}_2} - \frac{1}{\tilde{V}} \right) \right. \\ & + 3\phi_1 P_1^* \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3}-1}{\tilde{V}^{1/3}-1} + 3\phi_2 P_2^* \tilde{T}_2 \ln \frac{\tilde{V}_2^{1/3}-1}{\tilde{V}^{1/3}-1} \\ & \left. + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\tilde{V}} \right] \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

で書き改められることになる。式(15)は、 X_{12} を含む交換エネルギー項(相互作用項)とそれ以外の項からなる自由体積項

図-6 状態方程式理論から導かれる χ_{12} の温度依存性⁹⁾

との和の形になっている。相互作用項は、接触エネルギーによる式 (9) とほぼ同様の性質をもっている。これに対して、自由体積項は熱膨張率の違いによって生じると考えることができる。つまり、膨張しやすい高分子としにくい高分子が混ざっていると、高温になるほど居心地が悪くなる。それゆえ、相分離する方向に働き、温度に対して単調な増加関数となる。この二つの項の温度依存性を基にして、 χ_{12} の温度依存性を図-6 に示す⁹⁾。図-6a) は、斥力系 ($\chi_{12} > 0$) の場合を示している。相互作用項と自由体積項を加えた χ_{12} は U 字型曲線となり、これが $\chi_{12, \text{crit}}$ と 2 点で交差すれば、低温側に UCST そして高温側に LCST があらわれる。これは、高分子溶液系でよく見られる UCST-LCST 共存現象 (図-2c) の説明になっている。また、 $\chi_{12, \text{crit}}$ の条件式 (8) より、比較的分子量の小さい高分子混合系でも、同様の現象が起こり得ることが期待される。図-6b) の引力系 ($\chi_{12} < 0$) では、 χ_{12} は単調に増加し、符号を負から正に変える曲線となる。したがって、一点で $\chi_{12, \text{crit}}$ と交わり、LCST があらわれる。これは、図-2b) で示した LCST 型相図の説明となる。式 (8) より、分子量が小さくなると $\chi_{12, \text{crit}}$ の値が大きくなり、LCST が高温に移動して 1 相域が拡大されることもうまく説明される。このように状態方程式理論を用いて自由体積項を導入することにより、LCST 現象を説明し得るに至った。図-7 は、式 (15) から導かれる高分子混合系の χ_{12} の温度依存性と相図との関係を示している¹⁰⁾。このように、状態方程式理論を用いた自由エネルギーの表現から多くの相図を説明できるに至ったが、まだ、説明できない相図の存在や定量的な議論についての問題点が残されており、今後の課題である。

このように相溶性を判定するのに重要な χ パラメータである

図-7 χ_{12} の温度依存性と対応する相図¹⁰⁾

が、それを評価することは容易ではない。先に示した成分ポリマーの溶解度パラメータから推定する方法は簡便であるが、特別な相互作用が存在する系には使えない。あくまでも目安である。高分子混合系では混合熱が低分子混合系と比べてかなり小さく測定が困難であることから、この方法から求めることも難しい。相図の情報により、上記で示した理論を当てはめることにより、計算から求めることができる。ただし、相境界が測定できる系は比較的相溶性が良い系であり、多くの非相溶な系には適用しがたい。非相溶な系に対しては、界面の厚みの測定などから評価が試みられている¹¹⁾。 χ パラメータの評価法については成書を参照していただきたい。また、 χ_{12} の温度依存性だけでなく組成依存性の情報も不可欠である。

4. 相溶性と相互作用

前述したように、高分子量の異種高分子どうしが相溶するためには、混合のエントルピー変化 ΔH_M を負、すなわち χ パラメータを負にする異種高分子間相互作用を必要とする。この異種分子間の発熱的相互作用の実体について、分光学的に明らかにされつつある。一方で、ランダム共重合体のコモノマー間の強い斥力的相互作用がほかのポリマーとの間で凝引力の相互作用を生むという考え方に関する研究も活発に進められている。

4.1 分散力

式 (11) は van der Waals 力による正の ΔH_M を記述したものと解釈される。異種高分子が相溶するためには、この分散力による斥力的相互作用に打ち勝ってあまりある発熱的相互作用を必要とする。

4.2 引力的相互作用 (水素結合的相互作用など)

発熱的相互作用としていくつか考えられているが、主たるものの一つとして、水素結合がある。この水素結合的相互作用が、高分子混合系で存在することが、おもにフーリエ変換赤外吸収スペクトル法 (FTIR) によって確認されてきた。たとえば、カルボニル基と α -水素間や水酸基とカルボニル基やエーテル基の間で明確に水素結合形成が確認されている。LCST 型相図を示す PS/PVME 系では、ベンゼン環の CH 面外振動と側鎖メチルエーテルとの間で相互作用が確認されている^{12,13)}。一例として、図-8 はフェノール性水酸基とカルボニル基の混合前後の FTIR スペクトル変化を示している¹⁴⁾。混合により形成された

図-8 ポリビニルフェノール (PVPh) / ポリ酢酸ビニル (PVAc) 混合系の FTIR スペクトル¹⁴⁾。a) PVPh, b) PVPh/PVAc = 20/80, c) PVAc, d) PVPh/PVAc = 50/50

水素結合に由来するピークがあらわれている。このようなIRスペクトルの混合にともなう波数シフト $\Delta\nu$ から ΔH_M を推定する方法が提案されている¹⁵⁾。このIRによる ΔH_M 評価法は、熱量計による混合熱測定が不可能な高分子混合系にとってきわめて有用である。このように異分子間の水素結合・自己会合・非会合の定性・定量化もされており、具体的に分子構造のうえで発熱的相互作用の議論ができるようになってきた。

水素結合的相互作用のほかには、酸-塩基相互作用、電荷移動による相互作用などがある。

4.3 擬引力的相互作用（相溶の窓）

以前にKrause¹⁶⁾や秋山¹⁷⁾によって収録された相溶系の約半分はランダム共重合体RCP (random copolymer)を含む混合系、すなわちホモポリマー/RCPあるいはRCP-1/RCP-2であった。しかもこれらの多くは、前述の水素結合的相互作用があるとは考えにくい混合系である。一方、式(11)によれば χ_{12} の最小値は $\delta_1 = \delta_2$ のときゼロであり、負にはなり得ない。RCPが関与する相溶性を説明するために、式(11)に関する議論が見直された結果、RCPのコモノマー間の斥力的相互作用による擬引力的相互作用の概念が生まれた¹⁸⁻²⁰⁾。

Aモノマーからなるホモポリマーを成分1とし、CとDモノマーからなるRCPを成分2とすれば、式(9)と同様にvan Laar流の計算によって、

$$\chi_{12} = (1-\beta)\chi_{AC} + \beta\chi_{AD} - \beta(1-\beta)\chi_{CD} \quad (16)$$

図-9 式(16)に基づく χ_{12} の共重合組成依存性

となる。ここで、 β はRCPの共重合組成(Dの体積分率)である。 χ_{12} と β との関係は図-9として示される。混合系を構成しているモノマー間の χ 、つまり χ_{AC} 、 χ_{AD} 、 χ_{CD} がすべて正であっても、式(16)の第3項の χ_{CD} の値が十分に大きければ、 χ_{AC} と χ_{AD} の加成性(破線)からのずれが大きくなり、ついには χ_{12} が負になる。言い換えれば、A-C、A-D、C-Dがすべて斥力的な関係にあっても、特定範囲の β をもつRCPはホモポリマーと相溶する。コモノマーCとDの間の斥力効果が大きいほど、相溶する β の範囲は広くなる。各成分モノマーの低分子量モデル化合物を用いて、熱量計で混合熱 ΔH_{ij} ($i, j: 1 \sim 3$)を測定した結果をもとに、図-9の事情が実証されている。

この擬引力的相互作用は、定性的には次のように解釈される。RCPのコモノマーCとDは大きな斥力的な関係にあるがRCPであるがゆえに分離できない。ここにホモポリマーAが加わると、A-C・A-Dの接触が新たに加わり、最も斥力的な関係にあるC-Dの接触数を減らすことになる。それゆえ、 χ_{CD} が大きいほど χ_{12} を減少させ、結果的に高分子1, 2の間に引力的(発熱的)相互作用が生まれることになる。これを定式化したのが式(16)である。さらに、状態方程式理論に沿って自由体積効果をあわせ考えれば、図-10のようなT- β 相図が得られる。この相図は、形が窓(西欧風)に似ていることから、“miscibility window”(相溶の窓)と呼ばれている。

図-11a)のように、 χ_{CD} が負であれば“窓”は期待できない。また、 χ_{ij} が正・負のさまざまな組み合わせが考えられ、図-11b)および図-11c)のように相溶する β の範囲、ひいては窓の形は

図-10 温度-共重合組成相図における“相溶の窓”

図-11 Aホモポリマー(1)とCDランダム共重合体(2)間の χ_{12} の共重合組成依存性²⁰⁾(破線は $\chi_{CD} = 0$ の場合)

χ_{ij} の正負によって異なることが期待される²⁰⁾。図-11c)のように、 χ_{AC} , χ_{AD} , χ_{CD} がすべて負であっても非相溶となる場合もあり、“非相溶の窓”の存在も確かめられている²¹⁾。

式(16)を溶解度パラメータ δ を用いて書き改めると

$$\chi_{12} \propto (\delta_1 - \bar{\delta}_2)^2 \dots\dots\dots (17)$$

となる。ここで $\delta_1 = \delta_A$, $\bar{\delta}_2 = (1 - \beta)\delta_C + \beta\delta_D$ である。すなわち、 χ_{12} は、 δ_1 と $\bar{\delta}_2$ が等しければゼロになることはあっても、図-9のように負の値になることはあり得ない。言い換えれば $\delta_1 \sim \bar{\delta}_2$ であれば $-\Delta S_c$ 効果によって相溶することはあり得ても、その効果がきわめて小さいと考えられる高分子混合系で χ_{12} が負となって相溶することはあり得ないはずである。上述のように数多くの混合系で式(16)の χ_{12} が負の値をとっていることは式(9)から式(11)を導くにあたり仮定した $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}$ が成立しないことを意味している。事実、この幾何学平均値から1%ほどずれた ϵ_{ij} を考えると簡単に χ_{12} が負となる β の領域があらわれることが報告されている²²⁾。

このRCPが関与する相溶性の再考は、RCPをアロイ素材として見なおす契機となり、従来より知られていたポリ塩化ビニル(PVC)/エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA), PVC/アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(NBR), PMMA/スチレン・アクリロニトリル共重合体(SAN)^{15,16)}以外に新しい相溶系が次々と見いだされており、新しい相溶系を見いだす重要な指針となっている。

5. 外場の影響

高分子混合系の相図は、相互作用のわずかな違いでも大きく変化するため、圧力やせん断流動などの外力によってもかなりの影響を受ける。これらの外場を利用して成形加工を行っていることから、その相挙動や相構造形成への影響を知ることはたいへん重要である。

5.1 圧 力

図-12a)と図-12b)は、それぞれ、LCST型相図を有するPS/PVME混合系およびUCST型相図を示すオリゴマーブレンドであるPS/ポリイソブレン(PI)混合系の曇点の圧力依存性を示している²³⁾。両混合系とも圧力の増加にともない曇点の上昇が見られ、高圧になるほど増加量が小さくなっている。両混合系において同様な傾向を示しているように見えるが、LCST型

のPS/PVME系は1相域が圧力により増加し、UCST型のPS/PI系は2相域が増加するというまったく逆のことが起こっている。単純に考えると、圧力の増加にともなって系の体積が減少するため単位体積当たりの異種高分子間の接触が増加し、LCST型相図系では引力的相互作用がより強くなり1相領域が増加し相境界の温度が上昇すると考えられる。これに対して、UCST型相図系では斥力的相互作用がより強くなり2相域が増加し相境界の温度がやはり上昇するのである。これに対して、UCST型相図を示す重水素化PS/ポリフェニルメチルシロキサン(PPMS)混合系では、図-13²⁴⁾に示すように、低圧では圧力とともに T_c はわずかに減少し、高圧では増加する現象が見られており、図-12b)の挙動とは異なっている。

2成分系の1相-2相転移における T_c の圧力依存性は、次式であらわされる²⁵⁾。

$$\frac{dT_c}{dP} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} \right)_C \bigg/ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \phi^2} \right)_C \sim T_c \frac{\Delta V_c}{\Delta H_c} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 ϕ は組成、 ΔV_c および ΔH_c は、それぞれ、臨界点での混合の過剰体積およびエンタルピーである。 ΔH_c の符号は、LCSTかUCSTかで決まっているため、相図の圧力依存性は混合の ΔV_c の符号およびその大きさに支配される(厳密には、その組

図-13 重水素化PS/PPMA混合系(UCST型)の臨界温度の圧力依存性²⁴⁾

図-12 相図の圧力依存性²³⁾。a) PS/PVME (LCST型), b) PS/PI (UCST型)

図-14 LCST型相図を示す混合系のせん断速度依存性。a) PS/PVME (流動誘起相分離&混合)²⁷⁾, b) PMMA/SAN-29 (流動誘起混合のみ)²⁹⁾

成依存性の曲率)。つまり、式(18)により、PS/PVME系では $\Delta V_c < 0$ 、PS/PI系では $\Delta V_c > 0$ 、PS/PPMS系では圧力にともなう ΔV_c が負から正に変化することが予想される。UCST型相図を有する系では、しばしばこのように T_c が圧力にともない減少した後増加する現象が見られ、 ΔV_c の符号の変化が起きているものと考えられる。ただし、 ΔV_c は $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ オーダーかそれ以下であり、 ΔV_c を正確に測定することは現状では困難である。

式(18)だけで相図の圧力依存性を詳細に議論することは不可能であることから、状態方程式理論を用いた ΔG_M の式(13)を基にした計算から、相図の圧力依存性さらには ΔV_c の値について議論されている²⁶⁾。式(15)における χ パラメータの相互作用項は、圧力の増加にともない同じ符号のままその絶対値のみを単調に増加させる。このことは、上記で示した圧力による体積減少にともなう異種高分子間の引力的あるいは斥力的相互作用の増加に対応する。これに対して、自由体積項は、圧力に従って増加する場合も減少する場合もあり、複雑な挙動を示す。UCST型相図を示すオリゴマーブレンドのPS/PMMA混合系について状態方程式理論により T_c の圧力依存性を計算すると、PS/PPMS系と同様に低圧での減少の後高圧で上昇し、 ΔV_c の挙動も相挙動に対応して式(18)に従って符号を変化させることがわかった²⁶⁾。このように、相溶性も圧力により変化し、状態方程式理論により相図の圧力依存性を説明することができる。

5.2 せん断流動場

せん断速度($\dot{\gamma}$)の変化にともなう相図の変化を図-14に示す²⁷⁾。PS/PVME系(図-14a)では、 $\dot{\gamma}$ の増加とともに相境界が低下し2相領域の増加が見られるが、 $\dot{\gamma}$ がさらに増加すると相境界が上昇している。つまり、流動誘起相分離と流動誘起混合の両方が起きている。このような挙動は、エチレン・酢酸ビニル共重合体/塩素化ポリエチレン(CPE)、ポリアクリル酸ブチル/CPEなどの混合系についても観察されている²⁸⁾。これに対して、同様にLCST型相図を示すPMMA/SAN-29系(図-14b)では、曇点は $\dot{\gamma}$ の値とともに単調に高温側に移動し、高 $\dot{\gamma}$ 領域ではほぼ一定となる²⁹⁾。つまり、この混合系では、PS/PVME混合系と異なり、流動誘起相分離は起こらず流動誘起混合のみが生じている。

流動誘起混合を生じさせる原因として、せん断流動が濃度ゆらぎの増大を抑える効果が考えられる。これに対して、流動誘起相分離を引き起こす効果として、流動により高分子鎖が引き伸ばされるが二つの高分子で弾性エネルギーが大きく違っていると、一緒に引き伸ばすよりも引き伸ばされやすい鎖のみを変形させたほうがエネルギーロスが少なくすむ。それゆえ、粘弾性的な性質の差異が相溶状態の不安定化をもたらすのである^{30,31)}。PS/PVME系では、両成分の粘弾性的性質に大きな差異が存在するために、低 $\dot{\gamma}$ 領域で流動誘起相分離が起こり、高 $\dot{\gamma}$ 領域ではその効果よりもせん断流動が濃度ゆらぎを抑制する効果が大きくなることにより流動誘起混合が生じると考えられる。これに対して、PMMA/SAN系では、両成分の粘弾性的性質が比較的類似しているため弾性エネルギーの違いが小さいことから、流動誘起相分離を起こす効果はかなり小さく、濃度ゆらぎを抑制する効果のほうが大きいため、流動誘起混合のみが生じるものと考えられる。

これらの挙動をより定量的に説明するために、通常の混合系の熱力学に粘弾性の効果や流体力学的な要素を加えた理論が提案されている。たとえば、 ΔG_M にせん断流動による貯蔵エネルギー E_s の寄与を加えることによって、相図の $\dot{\gamma}$ 依存性が計算されている³²⁾。しかし、 E_s に寄与する因子に関しては諸説があり、さらに、混合エンタルピーへの寄与などを正確に考慮した理論はなく、上記の挙動を定量的にうまく説明することができない理論はまだないようである。

せん断流動にともなう相図の変化が、成形加工に巧みに利用されていることが示されている³³⁻³⁶⁾。成形加工機械中でのせん断流動場によって生じる相図の移動や、それに基づく規則的な相分離構造の形成やガラス転移・結晶化などにともなう構造の固定が巧妙に組み合わせられている。

6. まとめ

高分子どうしを混ぜる場合の最も基礎的で重要な相溶性について述べた。ただし、現在の理論で、完全に高分子混合系の相溶性を論じることができるわけではない。たとえば、相図については状態方程式理論を用いることにより、ある程度定性的な説明には成功しているが、相図の形などについて説明できない

部分が多い。にもかかわらず、最近はこのような相溶性に関する基礎的研究はあまり行われなくなっている。相溶性を予測することが難しいということもあるが、混合というのは材料の高性能化・高機能化の手段ではあるがそれ自身が目的となることは少ないゆえに仕方のないことかもしれない。しかし、この相溶性の議論の発展は、材料の構造制御を通じた高性能化・高機能化には欠かせないことから、今後に期待したい。

文 献

- 1) H. Sano, H. Yui, H. Li, T. Inoue : *Polymer*, **39**, 5265 (1998).
- 2) F. S. Bates, G. D. Wignall, W. C. Koehler : *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2425 (1985).
- 3) P. J. Flory 著, 岡, 金丸 共訳: “高分子化学”, 第12章, 丸善 (1956).
- 4) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
- 5) P. J. Flory : *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
- 6) B. E. Eichinger, P. J. Flory : *Trans. Farad. Soc.*, **64**, 2035 (1968).
- 7) 井上 隆, 扇澤敏明: “高性能ポリマーアロイ”, 第3章, 高分子学会編, 丸善 (1991).
- 8) I. C. Sanchez : “Polymer Blends”, D. R. Paul, S. Newman, Eds., Academic Press (1978), Chapter 3.
- 9) D. Patterson, A. Robard : *Macromolecules*, **11**, 690 (1978).
- 10) 井上 隆, 扇澤敏明: “高分子実験の基礎—分子特性解析—”(新高分子実験学1), 第3章, 高分子学会編, 丸善 (1994).
- 11) N. Higashida, J. Kressler, S. Yukioka, T. Inoue : *Macromolecules*, **25**, 5259 (1992).
- 12) F. J. Lu, E. Benedetti, S. L. Hsu : *Macromolecules*, **16**, 1525 (1983).
- 13) D. Gareia : *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 107 (1984).
- 14) E. J. Moskara, S. E. Howe, P. C. Painter, M. M. Coleman : *Macromolecules*, **17**, 1671 (1984).
- 15) T. K. Kwei, E. M. Pearce, F. Ren, J. P. Chen : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1597 (1986).
- 16) S. Krause : Ref. 8, Chapter 2.
- 17) 秋山三郎, 井上 隆, 西 敏夫: “ポリマーブレンド”, 第2章, シーエムシー (1979).
- 18) R. P. Kambour, J. T. Bendler, P. C. Bopp : *Macromolecules*, **16**, 753 (1983).
- 19) G. ten Brinke, F. E. Karasz, W. J. MacKnight : *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983).
- 20) D. R. Paul, J. W. Barlow : *Polymer*, **25**, 487 (1984).
- 21) A. C. Fernandes, J. W. Barlow, D. R. Paul : *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5481 (1986).
- 22) T. Ougizawa, T. Inoue : *Polymer J.*, **18**, 521 (1986).
- 23) 目々澤 泉, 萩原和将, 扇澤敏明, 井上 隆 : *Polym. Prep. Jpn.*, **47**, 2634 (1998).
- 24) S. Janssen, D. Schwahn, K. Mortensen, T. Springer : *Macromolecules*, **26**, 5587 (1993).
- 25) I. Prigogine, R. Defay : *Chemical Thermodynamics*, Chap.18, Longmans, London (1954).
- 26) 扇澤敏明, 前田洋治 : *Polym. Prep. Jpn.*, **42**, 3818 (1993).
- 27) S. Madbouly, M. Ohmomo, T. Ougizawa, T. Inoue : *Polymer*, **40**, 1465 (1999).
- 28) I. A. Hindawi, J. S. Higgins, R. A. Weiss : *Polymer*, **33**, 2522 (1992).
- 29) S. Madbouly, T. Chiba, T. Ougizawa, T. Inoue : *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B38**, 79 (1999).
- 30) J. Lyngaae-Jorgenson, K. Sondergaard : *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 344 (1987).
- 31) L. P. Rector, K. A. Mazich, S. H. Carr : *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B27**, 421 (1988).
- 32) W. Soontaranun, J. S. Higgins, T. D. Papathanasiou : *Fluid Phase Equilibria*, **121**, 273 (1996).
- 33) M. Okamoto, T. Inoue : *Polymer*, **35**, 257 (1994).
- 34) M. Okamoto, K. Shiomi, T. Inoue : *Polymer*, **36**, 87 (1995).
- 35) 井上 隆: 成形加工, **8**, 24 (1996).
- 36) J. -B. An, 鈴木健志, 扇澤敏明, 井上 隆, 河西和雄 : *Polym. Prep. Jpn.*, **47**, 2749 (1998).