

2.4.2 格子モデル

1) 高分子溶液

$$\Delta S_{mix} = -k \left(N_S \ln \frac{N_S}{N} + N_P \ln \frac{nN_P}{N} \right)$$

$$= -k(N_S \ln \phi_S + N_P \ln \phi_P)$$

混合によるエンタルピー変化は

$$\varepsilon = \varepsilon_{PS} - \frac{\varepsilon_{PP} + \varepsilon_{SS}}{2}$$

混合後の全接触数は $(z-2)nN_P\phi_S$

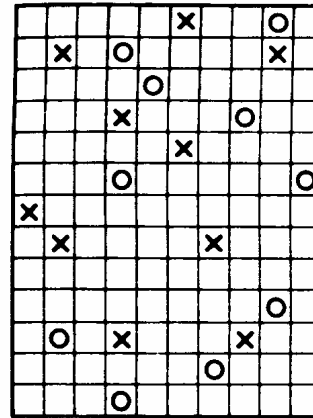
$$\Delta H_{mix} = \varepsilon(z-2)n \frac{N_S N_P}{N_S + nN_P}$$

$$\chi_{SP} = \varepsilon(z-2) / kT$$

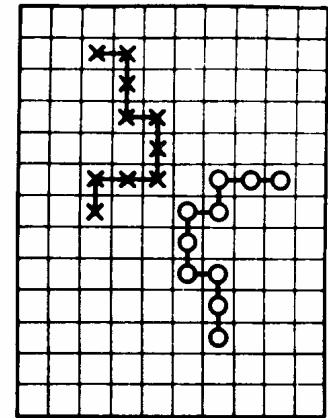
χ : Flory-Hugginsの相互作用パラメーター

$$\Delta H_{mix} = kT \chi_{SP} N_S \phi_P$$

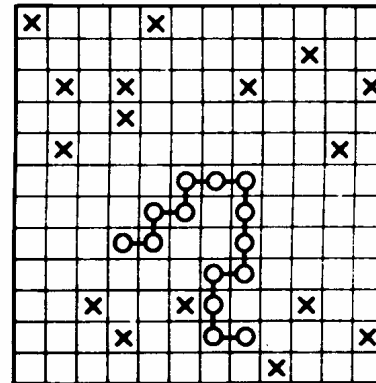
$$N = N_S + nN_P$$



(a)



(b)



(c)

$$\begin{aligned}\Delta G_{mix} &= \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \\ &= RT \left\{ N_S \ln(1 - \phi_P) + N_P \ln \phi_P + \chi_{SP} N_S \phi_P \right\}\end{aligned}$$

高分子のセグメントがつながっていることは無視し、高分子を構成するどのセグメントにも系全体を平均化したセグメント相当の場がかかっていると仮定
平均場近似

高分子希薄溶液を記述することが可能である。
浸透圧、蒸気圧など

$$\mu_S - \mu_S^* = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial N_S} \right)_{T,P} = RT \left(\ln \phi_S + \left(1 - \frac{1}{n} \right) \phi_P + \chi_{SP} \phi_P^2 \right)$$

蒸気圧は

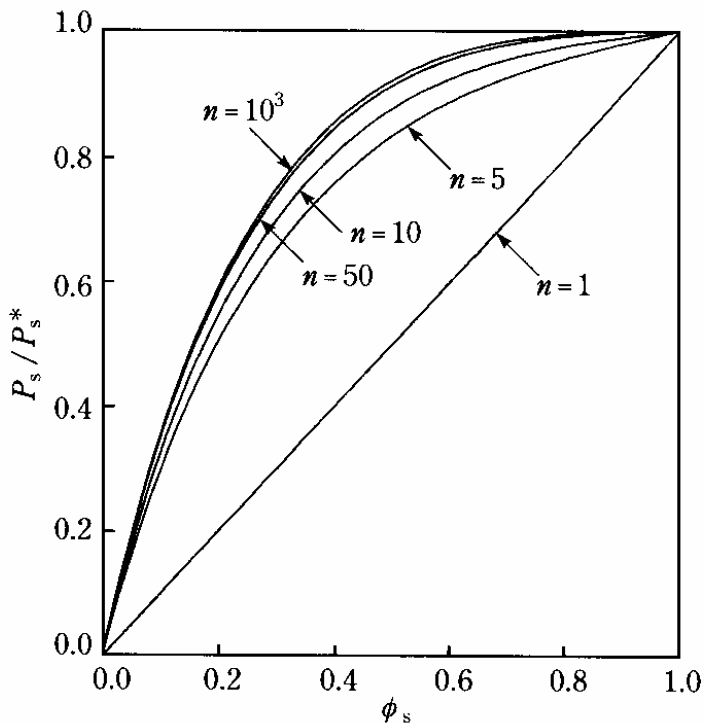
$$\ln\left(\frac{P_S}{P_S^*}\right) = \frac{\mu_S - \mu_S^*}{RT} = \ln \phi_S + \left(1 - \frac{1}{n}\right)\phi_P + \chi_{SP}\phi_P^2$$

純溶媒

n=1 Raoultの法則

(正則溶液)

nの増大とともに、直線から大きくずれ収束



浸透圧

$$\Delta\mu_S = \mu_S - \mu_S^* = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial N_S} \right)_{T,P} = RT \left(\ln \phi_S + \left(1 - \frac{1}{n} \right) \phi_P + \chi_{SP} \phi_P^2 \right)$$

浸透圧を濃度の関数として展開すると

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_S}{a^3} = \frac{RT}{a^3} \left(\frac{1}{n} \phi_P + \left(\frac{1}{2} - \chi_{SP} \right) \phi_P^2 + \frac{1}{3} \phi_P^3 \dots \right)$$

$$\pi = RT \left(\frac{c}{M_n} + A_2 c^2 + A_3 c^3 \dots \right)$$

$$A_2 = \frac{a^3}{m^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

θ 温度は、 $\chi(\theta) = 1/2$ より定まる。

そこで θ 温度傍では $1 - \theta/T$ で展開すると

$$\chi = \frac{1}{2} - \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)$$

相分離の条件は
 共通接線が引けるときは、 b' 、 b'' で傾きが等しいので、binodalの条件は $\Delta\mu_s(b') = \Delta\mu_s(b'')$

$$\Delta\mu_p(b') = \Delta\mu_p(b'')$$

Spinodal温度

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_s}{\partial \phi_p} \right)_{T,P} = 0$$

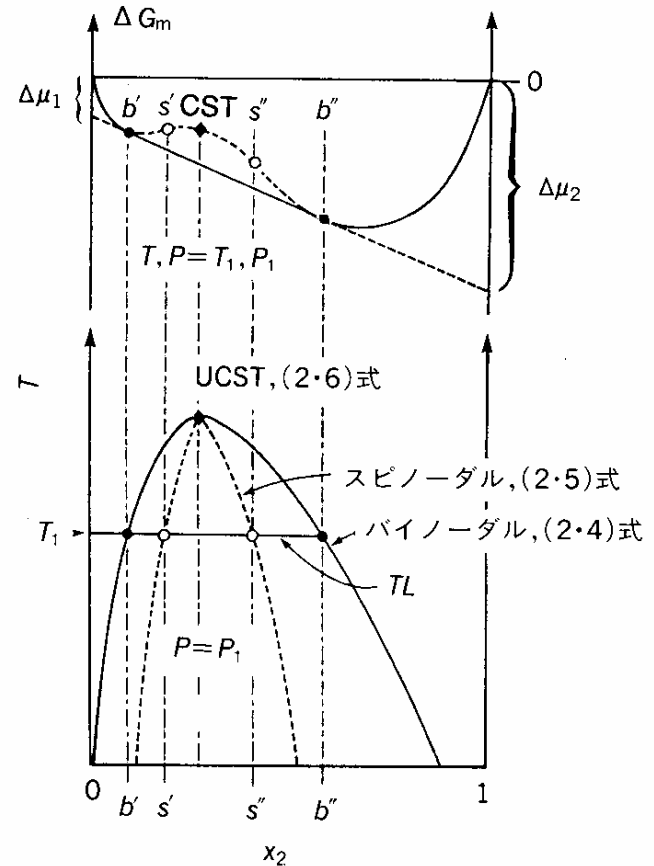
臨界点は

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\mu_s}{\partial \phi_p^2} \right)_{T,P} = 0$$

これより、臨界点では $\phi_c = 1 + \frac{1}{\sqrt{n}}$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{n}} \right)^2$$

χ_c は臨界点での相互作用パラメーター
 $\chi < 2/n$ のとき高分子の混合が起こる。
 分子量無限大では $\chi_c = 1/2$



2) 高分子ブレンド

重合度 n_A 、 n_B の2成分系では

$$\begin{aligned}\Delta S_{mix} &= -k(N_A \ln \phi_A + N_B \ln \phi_B) \\ &= -Nk\left(\frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B\right)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{mix} = kT \chi N \phi_1 \phi_2$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{mix} &= \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \\ &= NkT \left\{ \left(\frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right) + \chi \phi_A \phi_B \right\}\end{aligned}$$

$$n_A = n_B = n$$

ただし $\phi_A = \phi$, $\phi_B = 1 - \phi$

$$\frac{\Delta G_{mix}}{kT} = \frac{\phi}{n_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{n_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi (1-\phi)$$

臨界点を与える条件は

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_s}{\partial \phi_p} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 \Delta \mu_s}{\partial \phi_p^2} \right)_{T,P} = 0$$

$$\chi_c n = 2$$

χ_c は臨界点のモノマー単位あたりの相互作用パラメーター
 $\chi_c < 2/n$ のとき異種高分子の混合が起こる。

A, B の分子量が異なる場合には

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{n_A}} + \frac{1}{\sqrt{n_B}} \right)^2$$

異種高分子の相溶
nが小さいあるいは が小さい場合

高分子2成分系の χ_{AB}

$$\chi_{AB} = A + \frac{B}{T}$$

A,Bは成分によって決まる

すなわち臨界温度の重合度依存性は

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A} \left(\frac{1}{\sqrt{n_A}} + \frac{1}{\sqrt{n_B}} \right)^2 \right\}$$

重合度が等しい場合は

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c\infty}} \left\{ 1 - \frac{2}{An} \right\}$$

B>0, A<0

温度が低いほど χ_{AB} 相分離
しやすい(UCST)

B<0, A>0

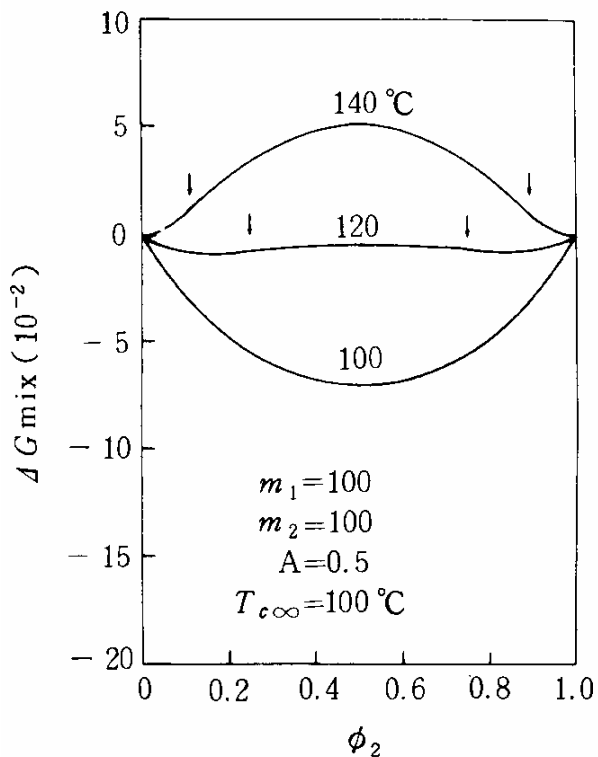
温度が高いほど χ_{AB} 相分離
しやすい(LCST)

Spinodal温度は次式を満足する。

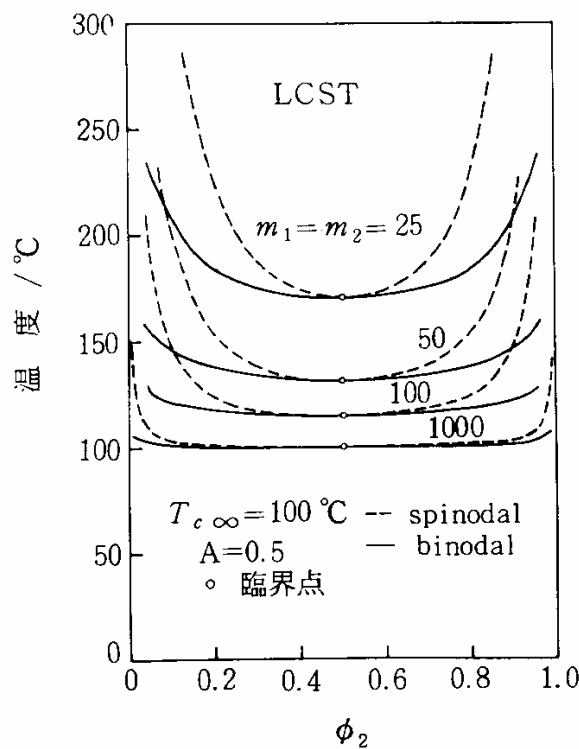
$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_s}{\partial \phi_p} \right)_{T,P} = 0$$

Spinodal温度は次式で表される。

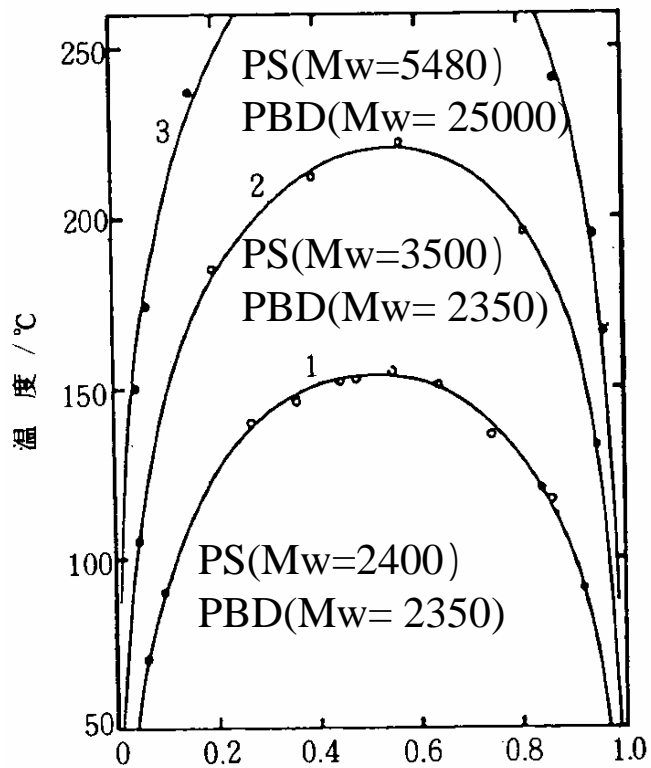
$$\frac{1}{T_{sp}} = \frac{1}{T_{sp\infty}} \left\{ 1 - \frac{1}{2A} \left(\frac{1}{\phi_{sp} n_A} + \frac{1}{(1-\phi_{sp}) n_B} \right) \right\}$$



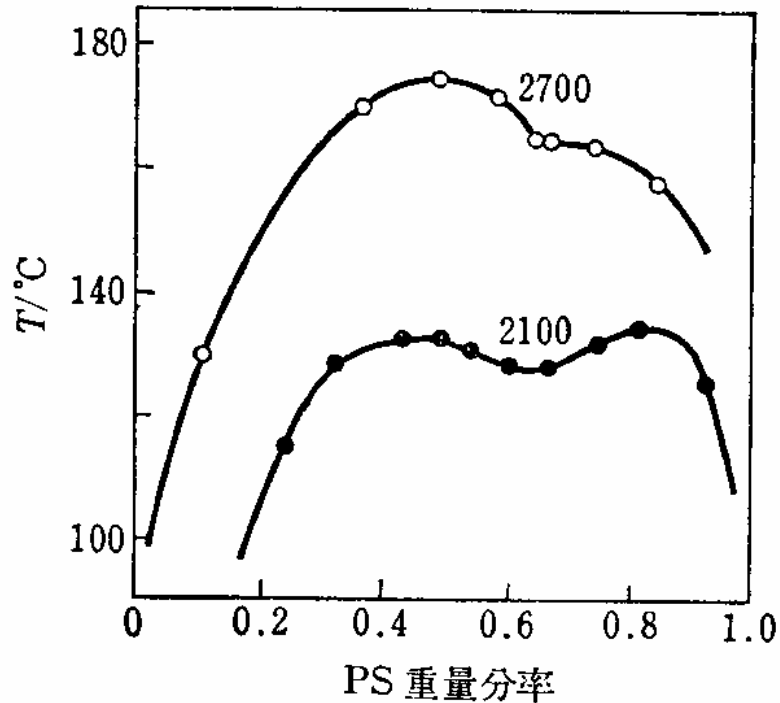
重合度の等しい高分子2成分系の G の組成と温度依存性



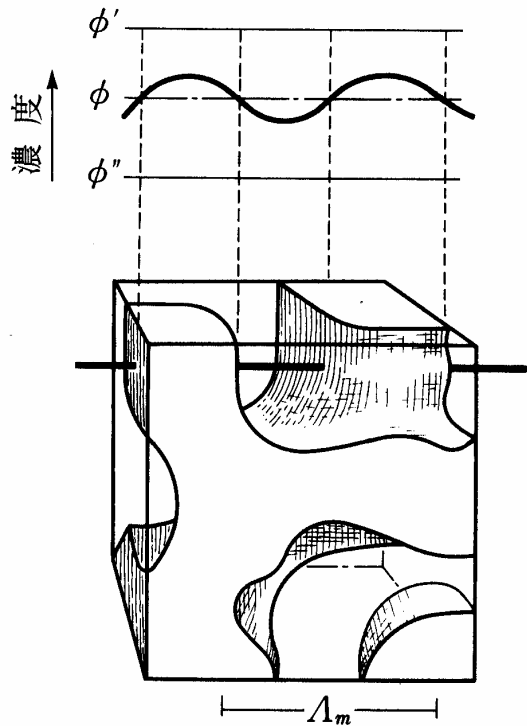
重合度の等しい高分子2成分系の相図



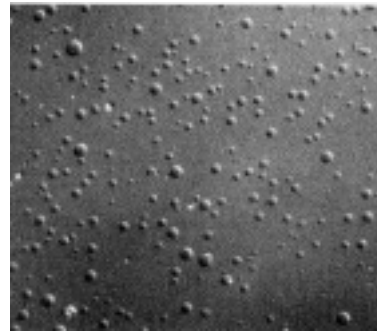
ポリスチレンとポリブタジエンの相図(曇点で決定)



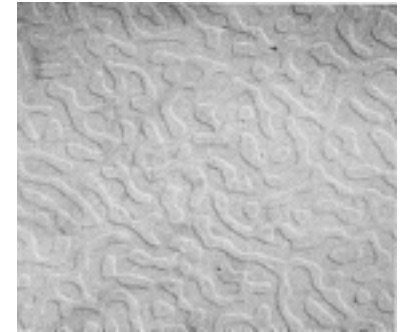
PS($M_n=2100$ と 2700)とPI($M_n=2700$)ブレンドの相図



スピノーダル分解で生成した高分子ブレンドの共連続構造

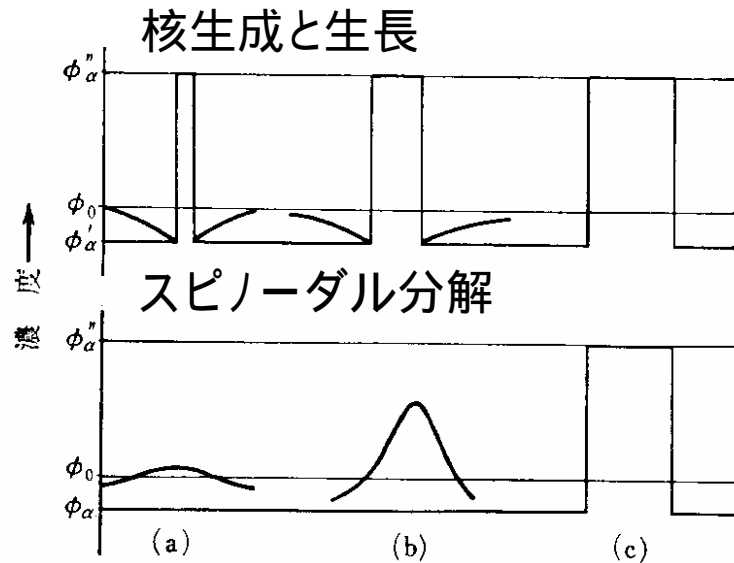


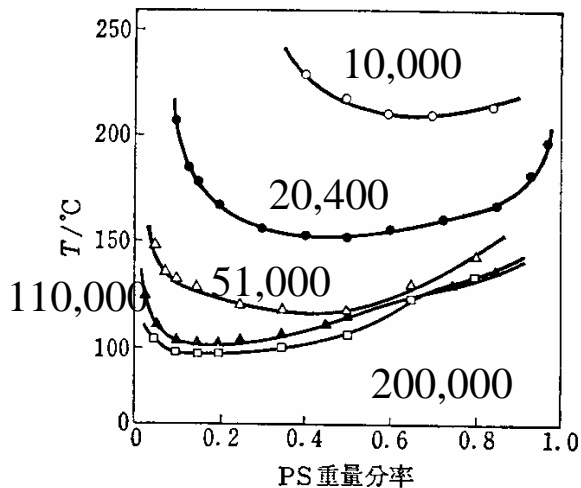
核生成と成長
PS分率 0.8



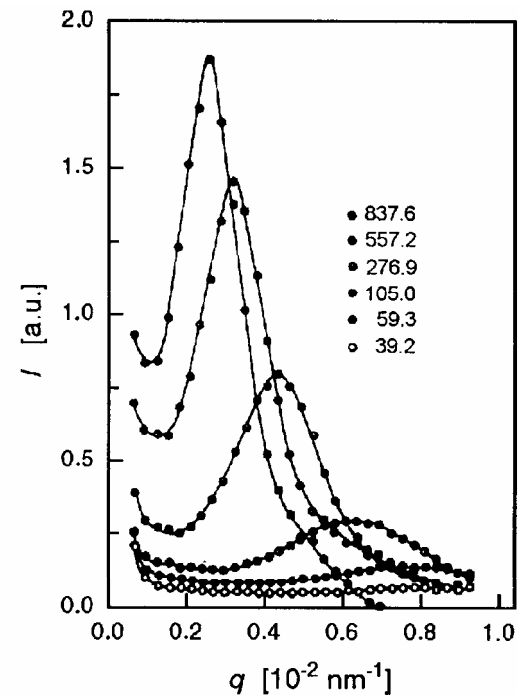
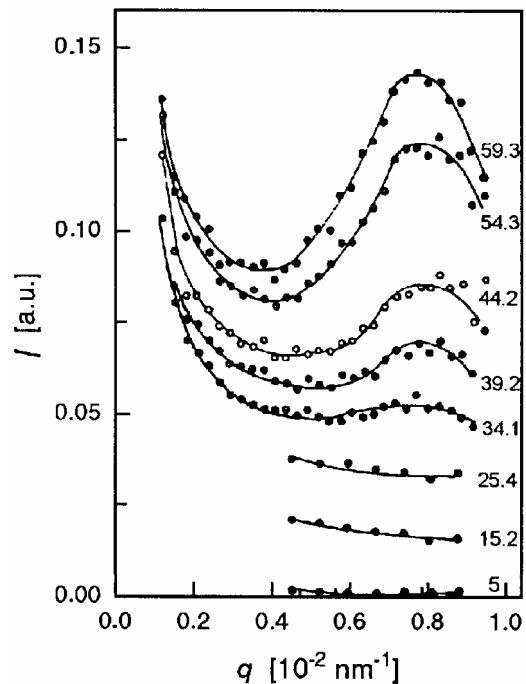
スピノーダル分解
PS分率 0.5

PS/PBrsSブレンドの相分離(Strobl 1986)





PVME($M_w=51500$)と単分散
PSブレンドのLCST型相図



PS(150k)/PVME(46k)(30/70)ブレンドの一
相状態から相分離領域への温度ジャンプ
後の光散乱強度の時間依存性(橋本ら
1983)

相図を有する高分子2成分系の例

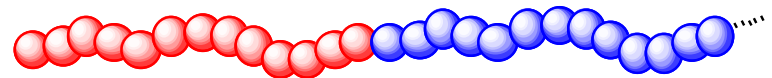
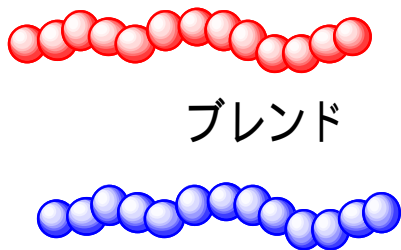
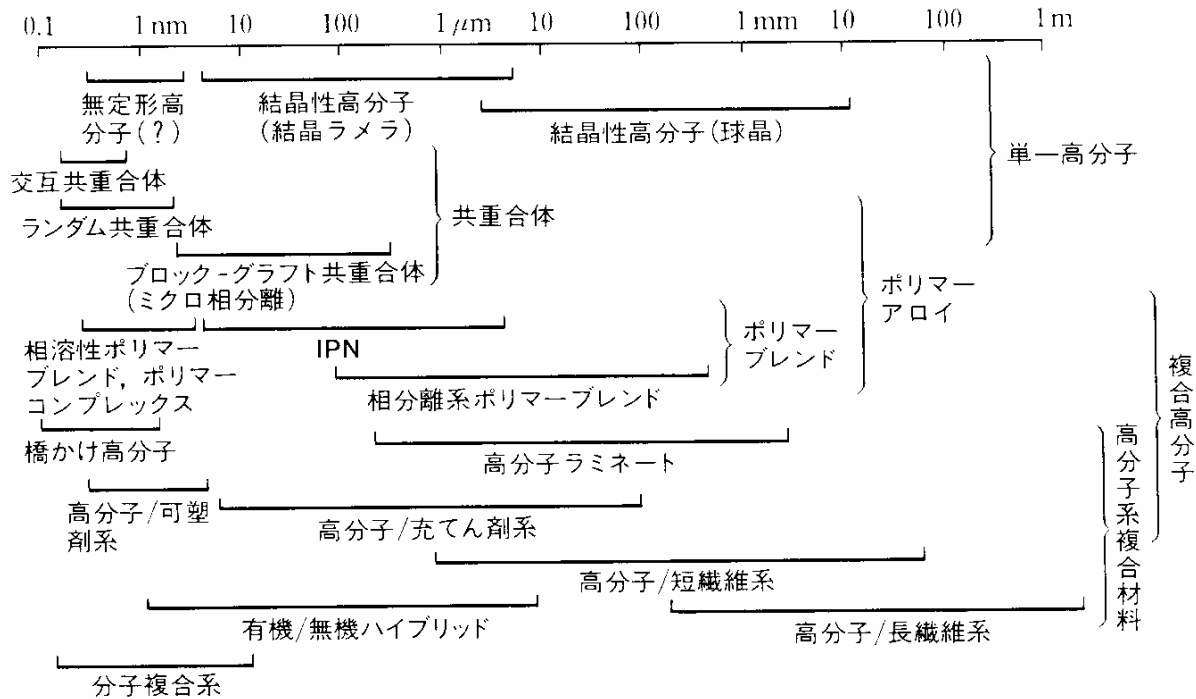
ポ リ マ ー (1)	ポ リ マ ー (2)	タイプ	文献
ポリスチレン	ポリイソブレン	UCST	1
ポリスチレン	ポリイソブテン	UCST	2
ポリジメチルシロキサン	ポリイソブテン	UCST	3
α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体	ポリブテン	UCST	4
ポリプロピレンオキシド	ポリブタジエン	UCST	5
ポリスチレン	ポリビニルメチルエーテル	LCST	6, 7
スチレン-アクリロニトリル共重合体	ポリカプロラクトン	LCST	8
スチレン-アクリロニトリル共重合体	ポリメチルメタクリレート	LCST	9
ポリ硝酸ビニル	ポリメチルアクリレート	LCST	10
エチレン-酢酸ビニル共重合体	塩素化ゴム	LCST	11
ポリカプロラクトン	ポリカーボネート	LCST	12
ポリフッ化ビニリデン	ポリメチルアクリレート	LCST	12
ポリフッ化ビニリデン	ポリエチルアクリレート	LCST	12
ポリフッ化ビニリデン	ポリメチルメタクリレート	LCST	12
ポリフッ化ビニリデン	ポリエチルメタクリレート	LCST	12
ポリフッ化ビニリデン	ポリビニルメチルケトン	LCST	13

- 1) D. McIntyre, N. Rounds, E. Compos-Lopez, *Polym. Prepr.*, **10**, 531 (1969).
- 2) R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61**, 221 (1977).
- 3) G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, *Polymer*, **2**, 8 (1961).
- 4) P. O. Powers, *Polym. Prepr.*, **15**, 528 (1974).
- 5) G. G. A. Böhm, K. R. Lucas, W. G. Mayes, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 714 (1977).
- 6) M. Bank, J. Leffingwell, C. Thies, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **10**, 1097 (1972).
- 7) T. Nishi, T. K. Kwei, *Polymer*, **16**, 285 (1975).
- 8) L. P. McMaster, *Macromolecules*, **6**, 760 (1973).
- 9) L. P. McMaster, *Polym. Prepr.*, **15**, 254 (1974).
- 10) 秋山三郎, 松本 勲, 仲田正信, 金子六郎, *高分子論文集*, **33**, 238 (1976).
- 11) J. Leffingwell, C. Thies, H. Gertzman, *Polym. Prepr.*, **14**, 596 (1973).
- 12) R. E. Bernstein, C. A. Cruz, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Macromolecules*, **10**, 681 (1977).
- 13) D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein, D. C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225 (1978).

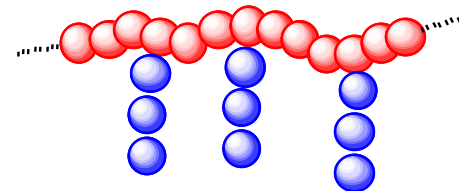
高分子ブレンドの相構造の評価法

測定方法	原理	判定限界	問題点
透明性	透明性	400nm程度	屈折率差が必要
光学顕微鏡	光の透過と吸収差	400nm程度	屈折率差が必要
位相差顕微鏡	屈折率差	400nm程度	屈折率差が必要
電子顕微鏡	電子線の透過	5-10nm	電子線染色
走査フォース顕微鏡	高低、水平力	5-10nm	高低差
小角光散乱法	密度差	100nm	平均的な情報
中性子散乱	密度差	10nm	平均的な情報
蛍光法	エネルギー移動	セグメント単位	蛍光ラベルが必要
動的粘弾性	主分散	5-10nm	
DSC	ガラス転移温度	5-10nm	

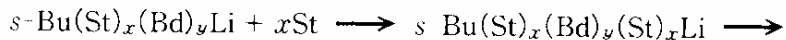
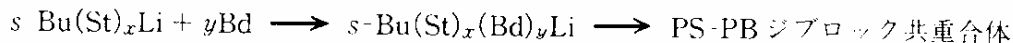
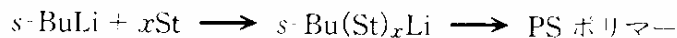
2.4.3 ブロック共重合体



ブロック共重合体

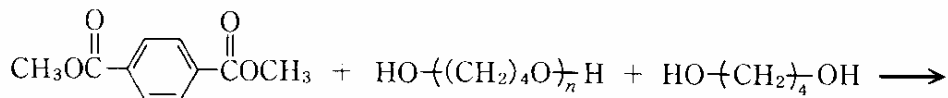


グラフト共重合体

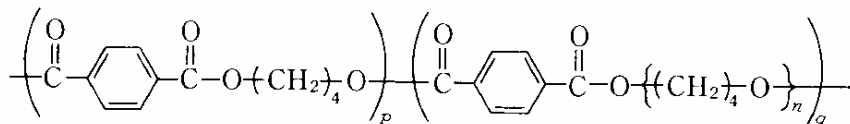


PS-PB-PS トリブロック共重合体

(a) アニオン重合によるブロック共重合体の生成



ポリテトラメチレンオキシド



ハードセグメント

ソフトセグメント

(b) 重縮合によるマルチブロック共重合体の生成

リビングアニオン重合

分子量の精密制御したブロック共重合体

縮合系

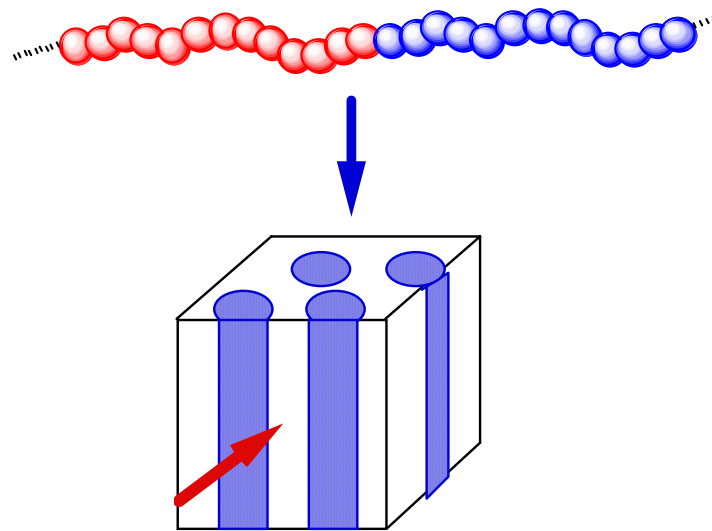
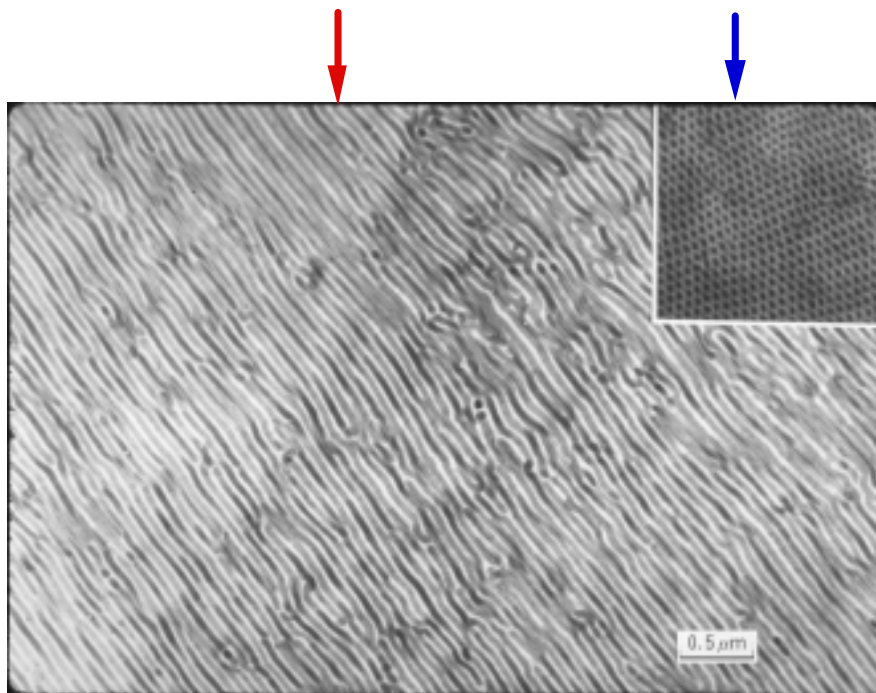
ポリエーテル、ポリエステルオリゴマーを用いたマルチブロック共重合体

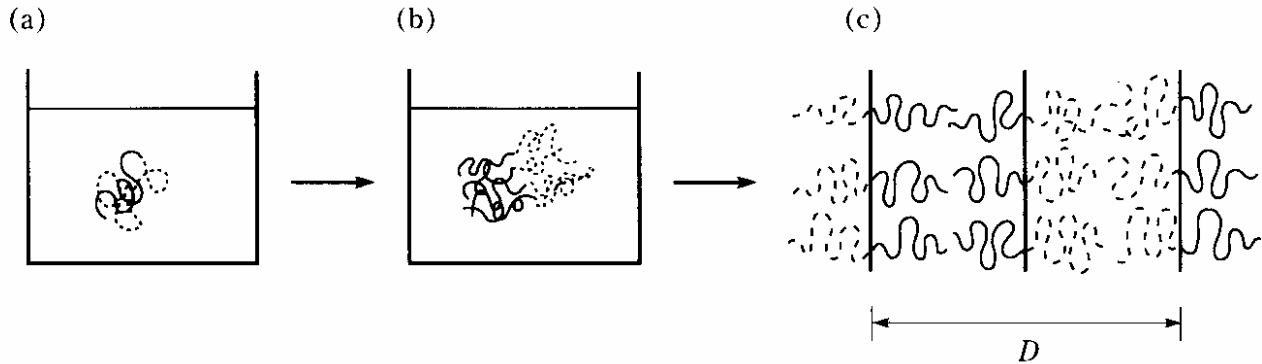
セグメント化ポリエーテルウレタン

セグメント化ポリエステルエーテル

ポリスチレン-ポリイソプレン ジブロック共重合体の透過電子顕微鏡写真
2つの高分子は互いに溶けることが出来ない。しかし大きく相分離しようとしても互いに連結されているので、数十nmの大きさの相分離(マイクロ相分離構造)を形成する。

黒い部分が染色されたイソプレン相
ポリスチレンの中にゴムが分散すると耐衝撃性が向上する。

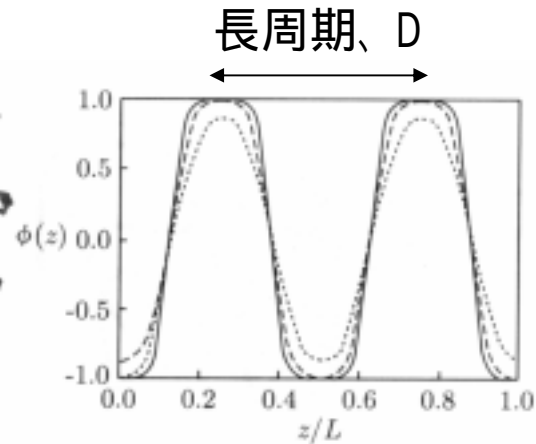
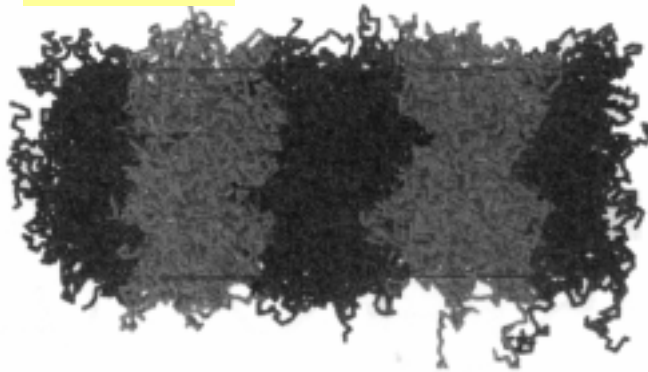




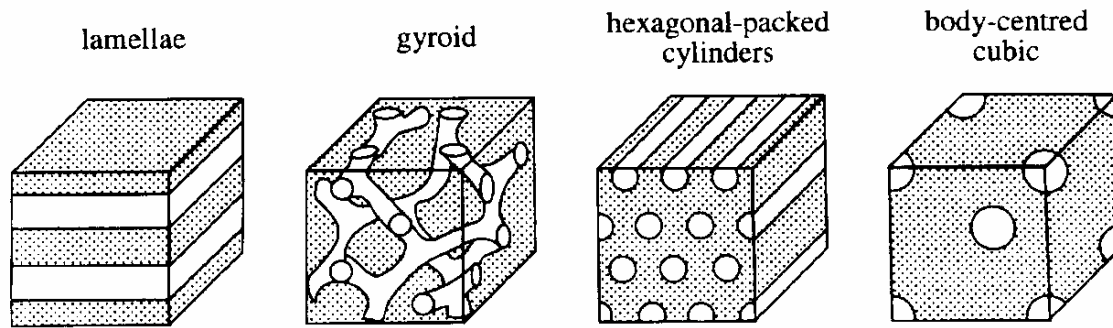
- a. 良溶媒中でブロック共重合体が溶媒和ランダムコイルで溶解
- b. 溶液を濃くすると異種高分子間の反発分子内相分離
- c. 相分離は濃度の増加とともに顕著マイクロ相分離

A-B対称ジブロック共重合体の相分離条件

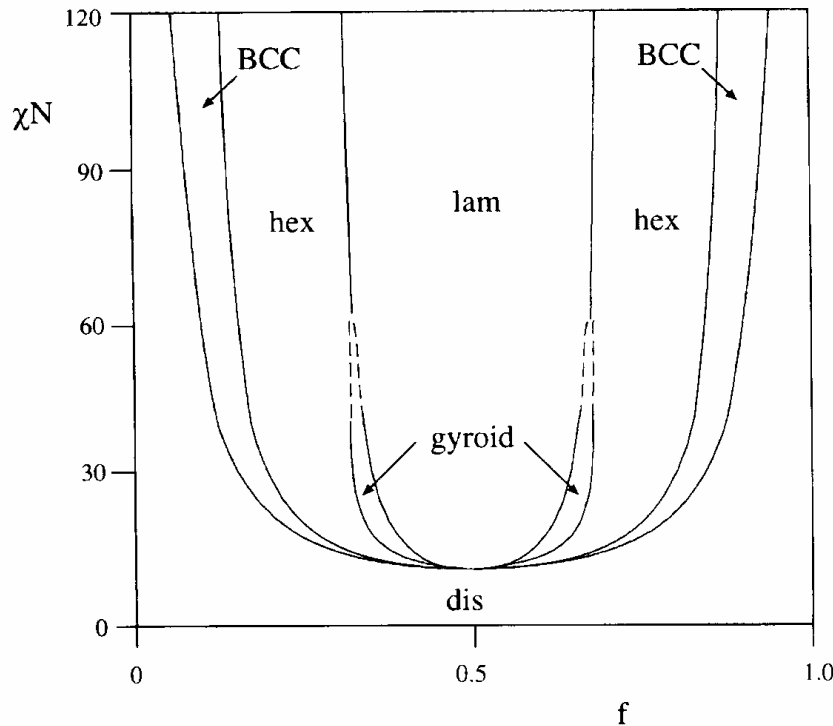
$$\chi_c n = 10.5$$



A-B対称ジブロック共重合体の相分離のシュミレーション
 $\chi=1.0$ (実線)、 0.5 (破線)、 0.3 (点線)



数値計算から求められた A-B共重合体のマイクロ相分離構造の相図



- 球状
- 円柱
- Gyroid
- 2重ダイヤモンドOrdered bicontinuous double diamond(OBDD)
- 穴あきラメラ (Perforated lamellar)
- ラメラ

Block Copolymer ^a	Exp'tl Method	T_s (°C)	Ref.
SBS (12.5–75–12.5)	DSC + laser light transmission	217	<i>b</i>
SBS (7–43–7)	Melt rheological behavior	150–175	<i>c</i>
SBS (7–43–7)	Dynamic shear moduli	142	<i>d</i>
Poly(ethylenepropylene)- <i>block</i> - poly(ethylethylene) (61–33)	SANS	175	<i>e</i>

^a Molecular weights in thousands.

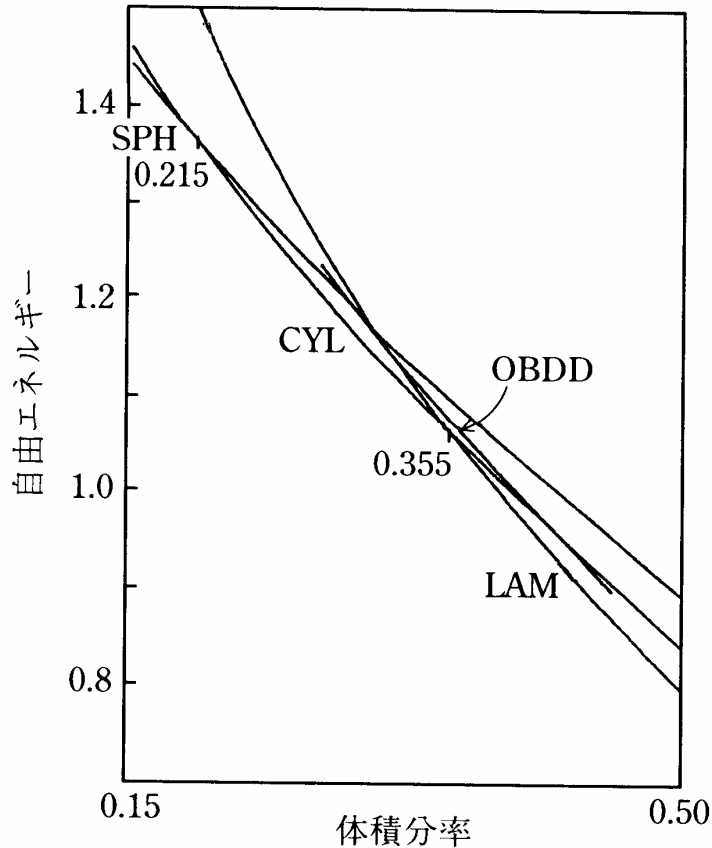
^b D. F. Leary and M. C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 265 (1974).

^c C. I. Chung, and J. C. Gale, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 1149 (1976).

^d E. V. Gouinlock and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 534 (1977).

^e K. Almdal, K. A. Koppi, F. S. Bates, and K. Mortensen, *Macromolecules*, **25**, 1743 (1992).

N vs 体積分率の相図 UCSTタイプ
 秩序 無秩序転移(ODT)の存在を予測



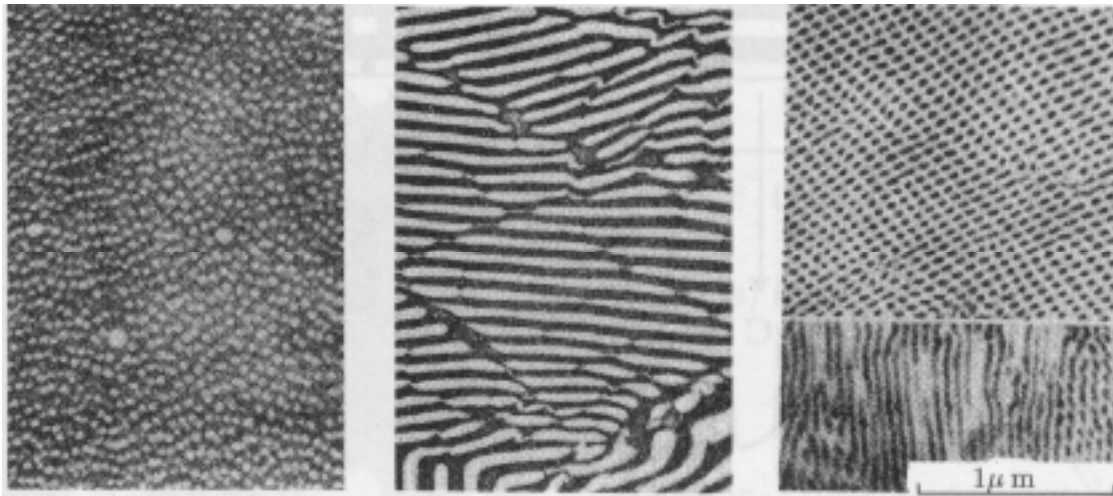
A=Bジブロック共重合体の
 混合の自由エネルギー
 (理論計算) Aの分率の増加とともに
 A球
 A円柱
 ラメラ
 その間に共連続構造が出現

Anderson, 1983

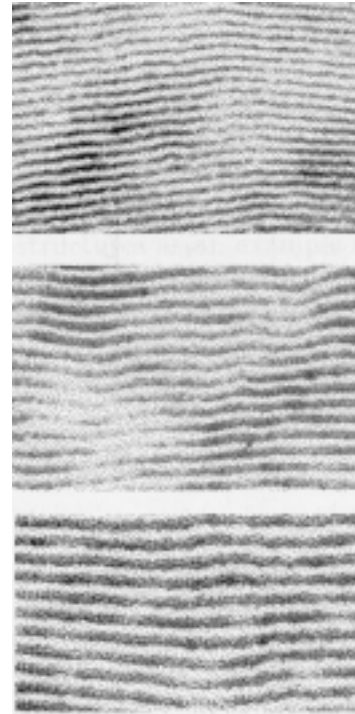
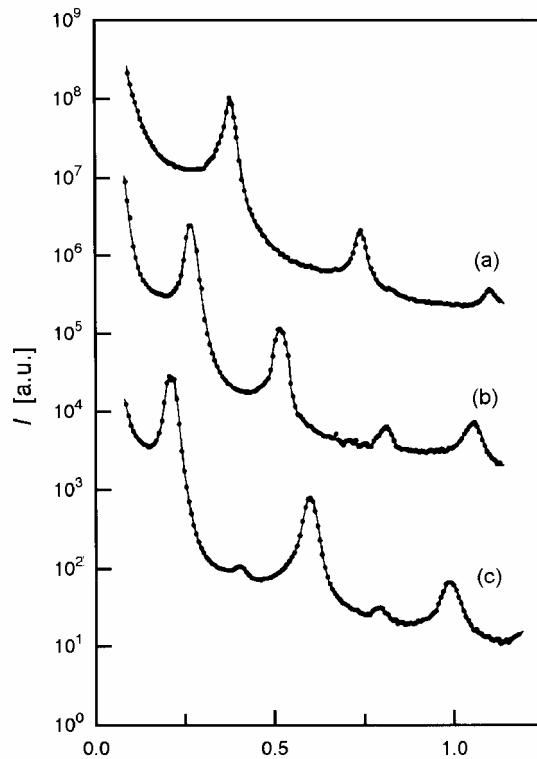
PS/PI=20/80

PS/PI=40/60

PS/PI=60/40



ポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体のミクロ相分離構造(高分子学会編、「高分子新素材写真集」共立出版、1992)

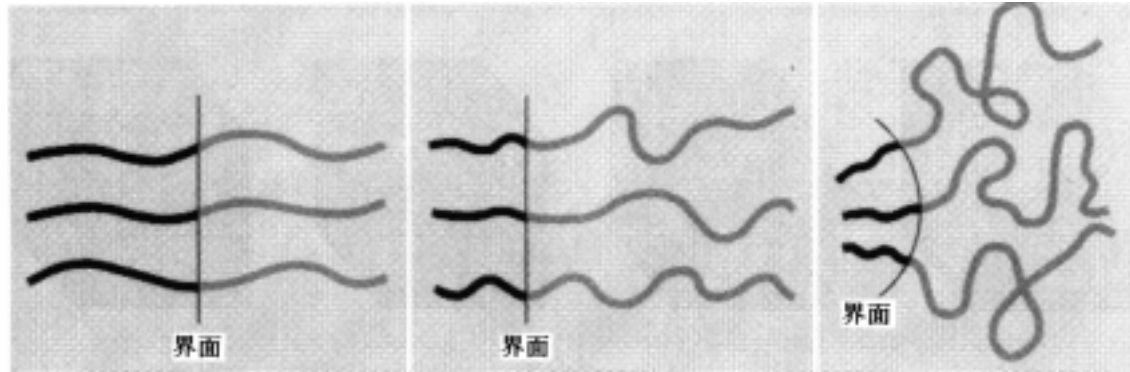


ポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体の小角X線散乱強度とTEM像の分子量依存性

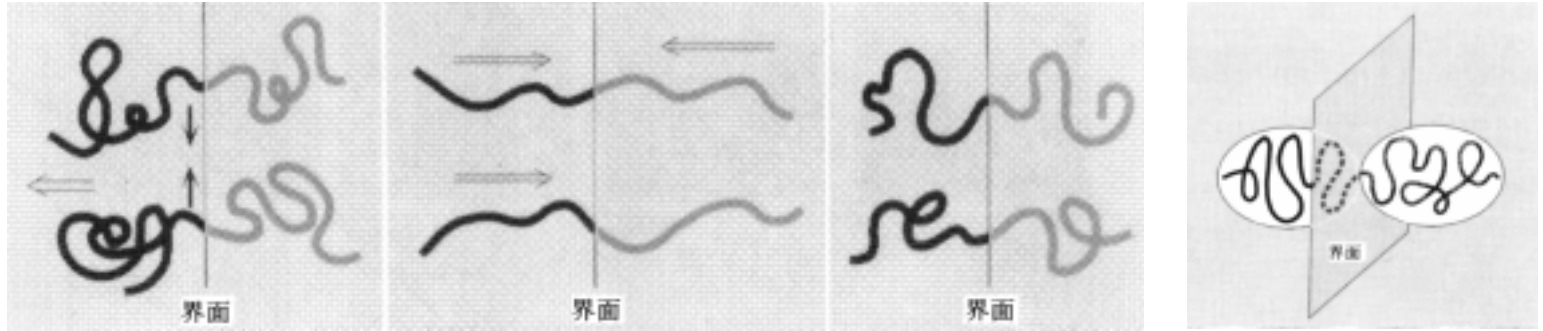
(a) $M=21k$, $\phi(\text{PS})=0.53$, (b) $M=31k$, $\phi(\text{PS})=0.40$, (c) $M=49k$, $\phi(\text{PS})=0.45$ (橋本ら1980)

ラメラ 1:2:3:4:

円柱 1: 3: 4: 7 体心立方 1: 2: 3: 4



- AとBの鎖長が等しい 平らな界面(ラメラ構造)
- Aが短くBが長い(長い分子のエントロピー損失が大きくなるので界面は平らにならず、広がろうとする)
空間でセグメントの密度を一定にするために界面は曲がる。
その曲率はBが長くなるほど顕著



ミクロ相分離構造形成に関する因子

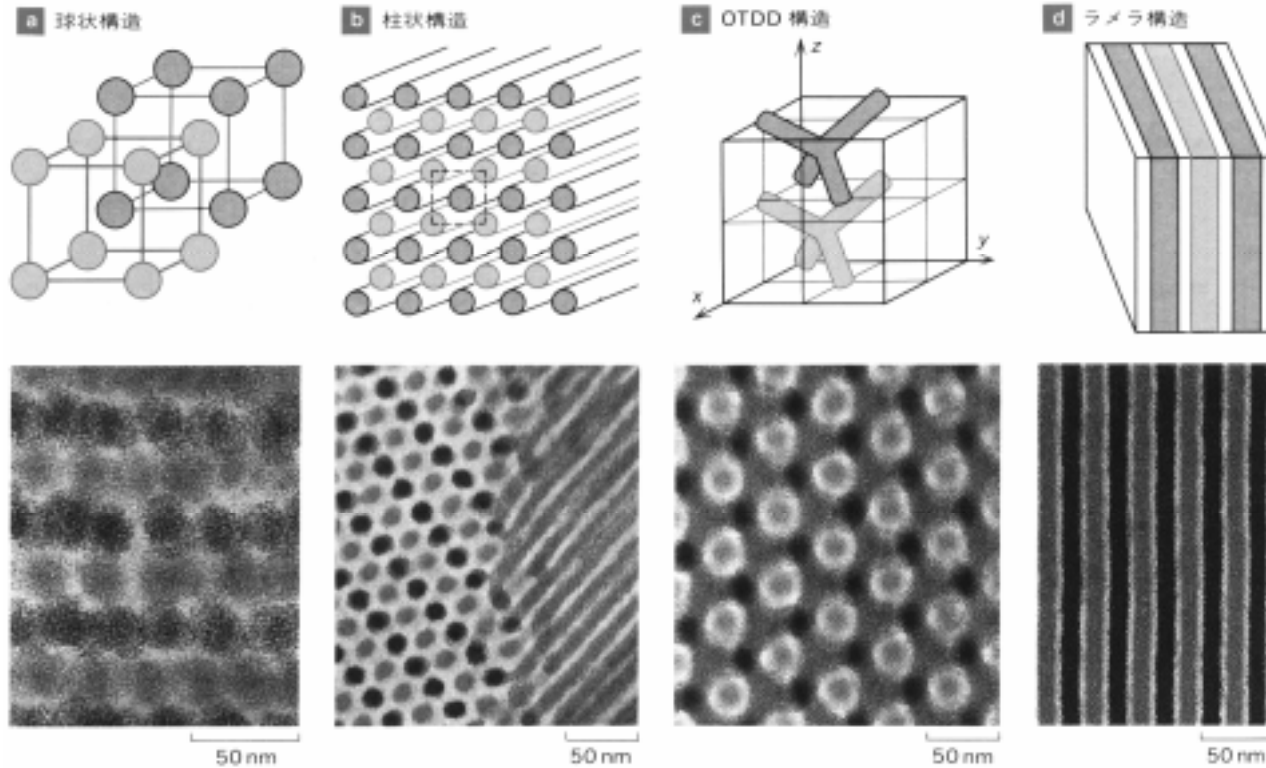
- (a) 界面の効果 (セグメント密度を一定にするために伸長)
- (b) エントロピー力 (弾性力で縮む力)

ラメラ構造では

$$D \propto n^{2/3}$$

ISP三成分系ブロック共重合体の相分離構造

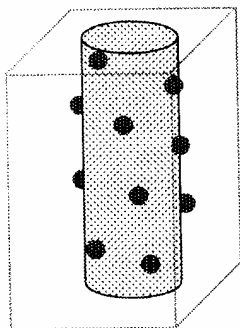
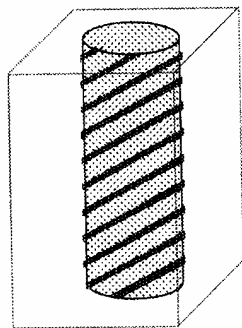
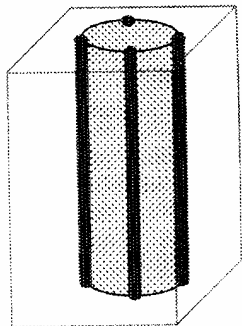
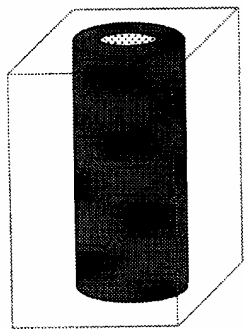
松下ら、現代化学、291号,16(1995)



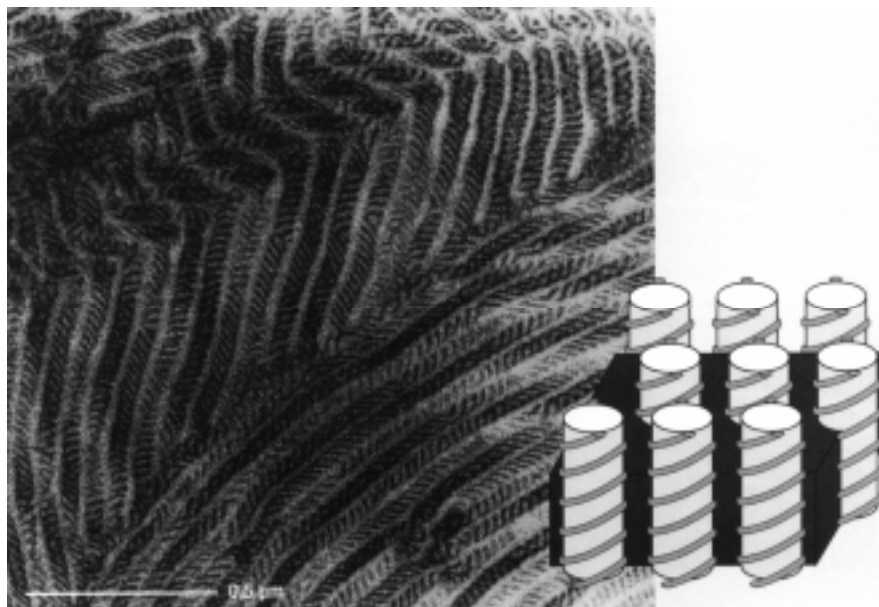
A ポリイソブレン(黒)

B ポリスチレン(PS)(白)体積分率 0.31,0.48、0.68,0.84

C ポリ-2 - ビニルピリジン(P2VP)(灰)



スチレン-ブタジエン-メ
チルメタクリレート(SBM)
ブロック共重合体」
(R.Stadlerら)

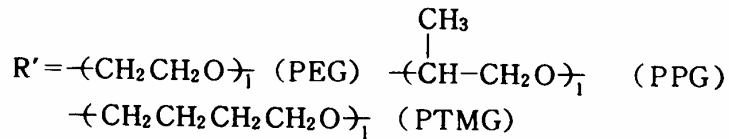
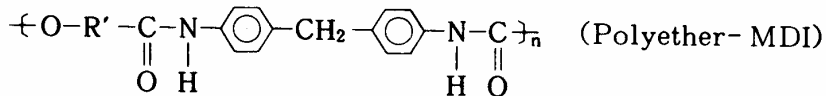


ポリスチレンのシリンダーがポリブタジ
エンのヘリクスで囲まれている

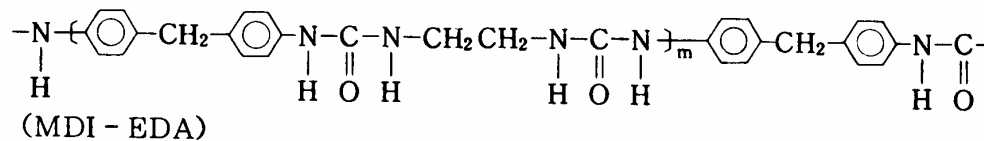
セグメント化ポリウレタン

- ハードセグメントが凝集してドメインを形成
- ソフトセグメントは柔軟なゴム成分

Soft segment :

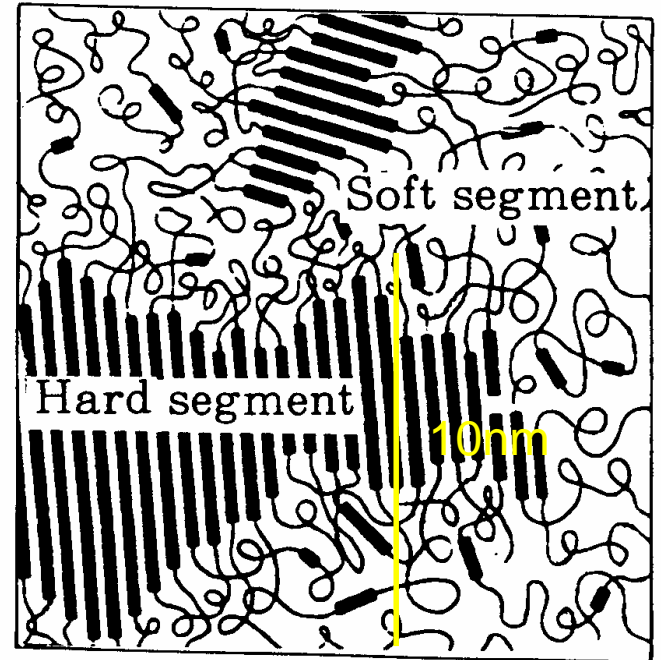


Hard segment :

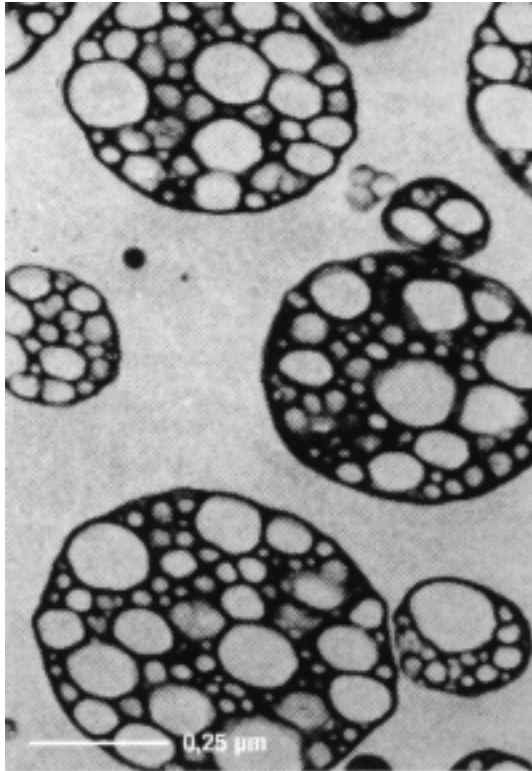


- 高い耐疲労性
- 優れた血液適合性

人工血管、人工心臓用ポンプ



グラフト共重合体の利用

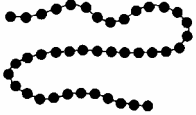
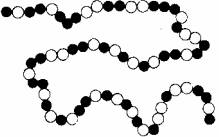

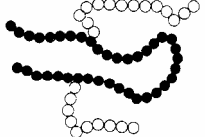
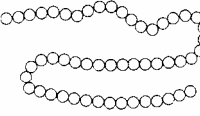


アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)樹脂

黒く染まった部分がゴム相
白い部分はPS相

ゴム相が衝撃を吸収する

種々の多相系高分子材料の動的粘弾性の温度依存性

Monomer(s)	A	A and B			B
Class of Polymer	Homopolymer	Random Copolymer	Block Copolymer	Graft Copolymer	Homopolymer
Chemical Name	Poly A	Poly (A-co-B)	Poly (A-b-B)	Poly (A-g-B)	Poly B
Schematic Chemical Structure					
Example	Polybutadiene	Poly (butadiene-co-styrene)	Poly (butadiene-b-styrene)	Poly (butadiene-g-styrene)	Polystyrene
Variation of Shear Modulus G and Log Dec A with temperature	