Netsu Sokutei **16**(2) 65–75 (1989)

総合論文

高圧示差熱分析によるポリマーブレンドの圧力下の相溶性の研究

前田洋治, Frank E. Karasz*, William J. MacKnight*

(昭和63年1月6日受理)

Effect of Pressure on the Miscibility of Polymer Blends by High Pressure Differential Thermal Analysis

Yoji Maeda, Frank E. Karasz, William J. MacKnight

The effect of pressure on miscibility and phase separation in blends of two kinds of random copolymers consisted of styrene and para-fluorostyrene, P(S-co-*p*-FS), and ortho- and para-fluorostyrene, P(*o*-FS-co-*p*-FS), and poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide), PPO, has been studied bydifferential thermal analysis (DTA) at pressures up to 300 MPa. P(S-co-*p*-FS) copolymers less than 36 mole% *p*-FS are miscible with PPO in all proportions irrespective of pressures, using the customary criterion of a single calorimetric glass relaxation. P(S-co-*p*-FS) copolymers containing 40 to 50 mol% *p*-FS undergo phase separation upon annealing at elevated temperatures, indicating the existence of a lower critical solution tempratures (LCST). In the PPO/P(S-co-*p*-FS) blends, pressure displaces the phase boundary associated with the LCST to higher temperatures causing an apparent increase in polymer miscibility. The phase diagram for the PPO/ P(S-co-46*p*-FS) containing 46 mol% *p*-FS, shows that the critical composition at about 50 wt% PPO does not change with pressure, but the consolute temperature T_C increases with increasing pressure. The pressure dependence of the LCST of this system is about 0.35°C/MPa of dT_C/dP. On the other hand, the P(*o*-FS-co-*p*-FS) copolymers containing from 10 to 38 mole% *p*-FS are miscible with PPO below 230°C. When the phase behaviors of the 50/50 wt% blends are examined as a function of temperature and copolymer composition, a symmetric miscibility "window" can be observed in the resulting temperature-composition diagram with a maximum at about 22 mol% *p*-FS. The pressure dependence of the phase diagram for the PPO/P(*o*-FS-co-29*p*-FS) blend containing 29 mol% *p*-FS shows that the critical composition is at about 50 wt% PPO and is independent of pressure. The T_C increases at about 0.10°C/MPa up to 200 MPa and then becomes independent of pressure to reach an asymptotic value at around 270°C. Similar behavior is also observed for blends in which the copolymer composition contain either 16 or 23 mol% *p*-FS. The decrease of dT_C/dP at higher pressure may indicate that the negative volume of mixing approaches zero above 200 MPa.

1. はじめに

最近，ポリマーアロイと呼ばれる工業的に有用な高分子多成分系の材料が相ついで出現しており，その1分野を占めるポリマーブレンドは材料の高性能化を図る技術として工業的にも関心を集めている。このような高分子多成分系材料の基礎となるポリマーブレンドの相溶性に関する研究が，ここ10数年の間に理論的にも実験的にも飛躍的に発展した。

ポリマーブレンドには，2相に相分離している状態が安定な，非相溶（immiscible）な系が圧倒的に多い中で，

工業技術院繊維高分子材料研究所：茨城県つくば市東1−1−4　〒305

*University of Massachusetts: Amherst, MA 01003, U.S.A.

例えば水－アルコール系のような低分子の混合状態のように分子レベル又はセグメントレベルで混合する相溶(miscible)状態のポリマーブレンド系も少なからず見出されてきている[1),2)]。

ブレンドの相溶性の測定法として，密度，屈折率，熱光度分析，光学顕微鏡，電子顕微鏡による形態学的手法光散乱，X線，中性子線による小角散乱法，熱分析及び混合熱の直接測定による熱力学的方法，力学緩和や誘電緩和などの固体物性法など種々の方法[1)]が用いられている。

ポリ2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド(PPO)とポリスチレン(PS)のブレンド系についてはこれまで精しく研究され，セグメントレベルで相溶する系である事が明らかにされている[3)-10)]。PPOが218℃の高いガラス転移温度(T_g)を有するエンジニアリングプラスチックと期待されながらホモポリマーとしてはその成形加工が困難であったため，PSとブレンドすることによりこの系が初めて実用化された経緯(1966年GE社が"Noryl"として開発した)をもつ話は有名である。

PPOとPSは共に非晶性のポリマーでありそのブレンドは成分ポリマーの両T_gの中間温度域に，ブレンド組成に依存する単一のガラス転移を示し，Fig.1に示すような高温で相分離を起すLCST(下限臨界相溶温度)型の相図をもつことが知られている。

Karasz, MacKnightらはPPO/PSのブレンド系の相溶性について物理化学的研究を行ってきた。PSのスチレン基のベンゼン環の*ortho*または*para*位の水素原子をハロゲン原子X(X＝Cl，Br，Fなど)で置換した，ハロゲン置換PS，P(*o* or *p*-XS)，はPSと異なりPPOに相溶しない[7),8),11)-12)]。すなわち，PPO/P(*o* or *p*-XS)は非相溶系である。ここでPPOに相溶するスチレン(S)成分とPPOに非相溶な*o* or *p*-XS成分の間でランダム共重合体，P(S-co-*o* or *p*-XS)，を合成し，この共重合組成をパラメータとして，PPO/P(S-co-*o* or *p*-XS)ブレンド系の相溶性を研究した。ブレンド組成が50/50の一連のブレンド系についてその相溶性と種々のハロゲン原子を用いたP(S-co-*o* or *p*-XS)コポリマーの共重合組成との関係をFig.2に示す。

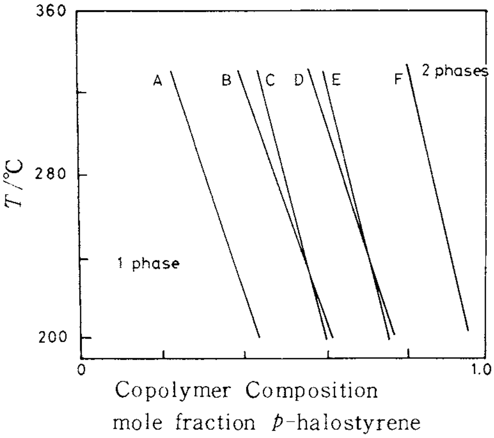

Fig. 2　Miscibility of PPO with random copolymers of styrene and *o*-bromostyrene(A), *p*-fluorostyrene(B), *p*-bromostyrene(C), *o*-chlorostyrene(D), *p*-chlorostyrene(E), and *o*-fluorostyrene(F). The data are taken from references 14, 15, and 16.

S成分のリッチな領域では相溶性，*o* or *p*-XS成分のリッチな領域では非相溶となる。その相溶－非相溶領域の境界線の位置はハロゲン原子の種類によって変化するが，ある狭い共重合組成域に存在する事実が明らかにされた[11)-13)]。さらにPPOに非相溶な*o* or *p*-XS成分間でランダム共重合体，P(*o*-XS-co-*p*-X′S)(X, X′はCl, Br, Fのハロゲン原子)，を合成し，50/50のブレンド組成のPPO/P(*o*-XS-co-*p*-X′S)系の相溶性を研究した結果，中間のある共重合組成域で相溶性が発現する，"miscibility window"と称される興味ある現象

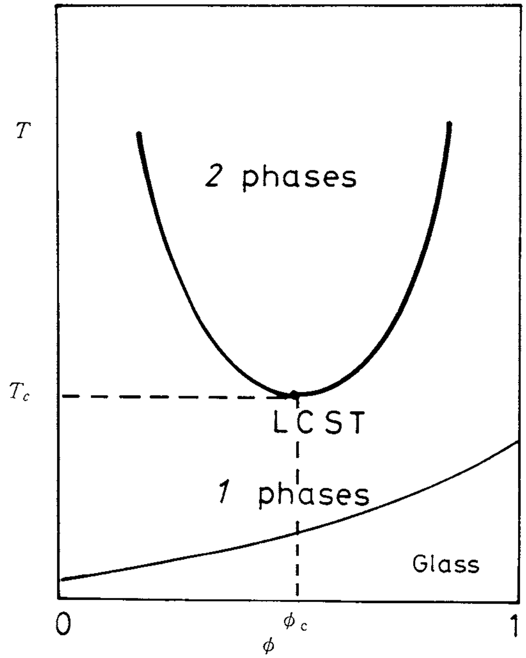

Fig. 1　Schematic illustration of a LCST type phase diagram of polymer blend.

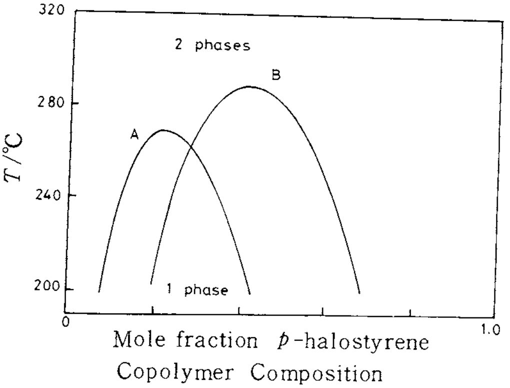

Fig. 3 Miscibility of PPO with random copolymers of *o*-fluorostyrene and *p*-fluorostyrene (curve A) and *o*-chlorostyrene and *p*-chlorostyrene (curve B). The inside of the curves represent the miscibility regions. The data are taken from references 13 and 14.

が見出された[14~16]。このような系の相溶性とP（*o*-XS-co-*p*-X′S）の共重合組成の関係を Fig 3 に示す。

本研究ではフッ素で置換したPS，*o* or *p*-FS，による2種類のランダム共重合体，P（S-co-*p*-FS）および P（*o*-FS-co-*p*-FS），とPPOとのブレンド系についてガラス転移，相図，相溶-非相溶境界線の圧力依存性を熱分析的に検討する目的で，高圧の示差熱分析（DTA）装置を用いて，圧力下の相溶性を研究した。

2. 実　験

非晶性のポリマーブレンドの相溶性は，DSCやDTAによるガラス転移挙動の熱分析によって判定される。Fig.1 に示すLCST曲線より高温度で熱処理すると相分離が誘起され，相分離した各々の相に対応して2つの T_g が観測される。

2.1　高圧DTA装置の概要

DTA法は簡便にかつ比較的高感度で熱量変化が測定でき，高分子結晶の融解及び準安定相の転移や非晶性高分子のガラス転移などの研究に広く用いられている。これが高圧下で適用できれば，温度の他に圧力の変数として非常に有意義な情報を得ることが可能になる。特に高分子の相転移への圧力効果は金属や無機化合物に比べて一般に大きく，1GPa以下の測定圧力範囲で充分な場合が多い。

使用した高圧DTA装置は高見澤ら[17]が開発した，液圧媒体による静水圧下で測定を行う高感度，高分解能の高圧ミクロDTA装置と同一の型である。本装置は1GPaの

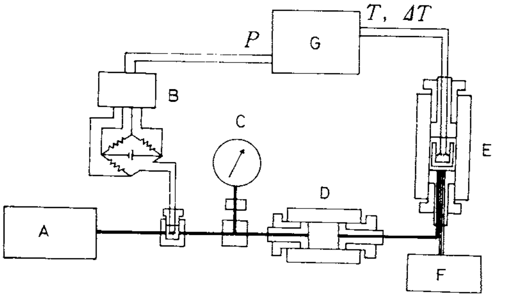

Fig. 4 Block diagram of a high-pressure DTA apparatus: A, hand pump; B, manganin gauge; C, Heise gauge; D, oil reservoir; E, DTA pressure vessel; F, temperature controller, and G, recorder.

静水圧が発生可能な，増圧器内臓型の手動式高圧ポンプ（光高圧機器㈱製KP-10A），DTA容器本体，オイルリザーバーおよび圧力検出容器で構成される。この高圧DTA装置のブロック図を Fig4 に示す。圧力媒体として低粘度シリコンオイル（10cs）を使用することから圧力系は全体として800MPaの耐圧設計で製作されている。測定温度範囲としては高温側は常用約400℃まで可能であり，瞬間的には，～500℃まで昇温してもDTA曲線上には異常を認めなかった（ただし，オイルの劣化はかなり起る）。また，低温側はDTA容器の外側ジャケットの中にドライアイス－エタノールなどの寒剤を投入すると，－30～－40℃まで冷却でき，低温下の測定も可能である。

圧力は高精度のブルドン管式圧力計（Heise社，CM型）で較正した平衡型マンガニンブリッジを用いて±0.1 MPaの精度で計測が可能である。DTA容器は比較的大きな内容積をもつため，測定過程で熱圧力効果（$\partial P/\partial T)_V$ による圧力変動が温度変化と共に直線的に生じる。本装置では室温～300℃の範囲で20～30MPaの圧力変動が認められた。高圧DTA装置では試料の取付け，取外しの簡便さに加えて，試料側と基準側の対称性および試料と熱電対の位置関係に特に配慮した。DTA容器内のDTAセンサーとヒーターの配置図を Fig.5 に示す。圧力容器は外径 φ100㎜，内径 φ25㎜ の単一円筒型の鋼で作られており，その内部にDTAセンサーと内熱式ヒーターが設置される。内熱式ヒーターは熱容量の大きい圧力容器でも40K/minの高い走査速度が可能である利点をもつ。本研究では，全て20K/minの昇温速度で測定した。T_g はガラス転移の ΔC_p の中間の温度を採用した。

2.2　試料の調製

ブレンドの相溶性は成分ポリマーの分子量によっても

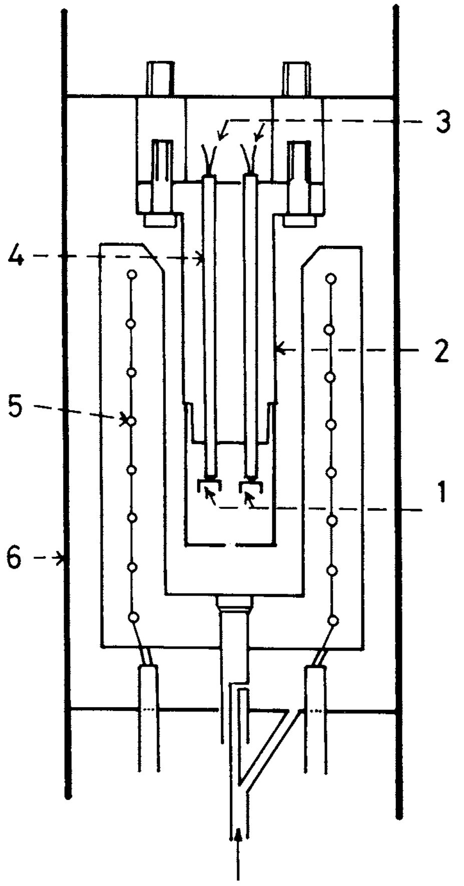

Fig. 5 Schematic diagram of a high-pressure DTA Vessel 1, sample and reference cells (10% Pt-Rh); 2, sensor body; 3, thermocouples; 4, ceramic tubes; 5, heaters, and 6, pressure vessel.

大きく影響される[18]。本研究で用いたP(S-co-p-FS)およびP(o-FS-co-p-FS)のランダム共重合体は，前者は36〜56 mol%のp-FSを含有する共重合組成のもの，後者は10〜38 mol%のp-FSを含有する共重合組成のもので，各々ほぼ同一の平均分子量，分子量分布に調製した試料を使用した[13),16)]。これらのランダム共重合体の分子量特性をTable 1に示す。ここで例えば，P(S-co-46p-FS)の記号は，p-FSを46 mol%含有するP(S-co-p-FS)ランダム共重合体を指す。PPOとのブレンドは各々0.2，0.4，0.5，0.6，0.8のPPOの重量分率となるよう調製した。ブレンドはPPOおよびランダム共重合体のトルエン希薄溶液を調製し，混合してえられる溶液を大量（12：1）のメタノール中に共沈させてえられる沈澱物を真空下，80℃で60時間乾燥し，

Table 1 Molecular weight characteristics of PPO and p-fluorostyrene copolymers.

Samples	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	Tg (°C)
PPO	0.35	0.17	218
P(S-co-36p-FS)	0.96	0.49	103
P(S-co-46p-FS)	0.99	0.52	103
P(S-co-49p-FS)	0.95	0.51	103
P(S-co-56p-FS)	0.99	0.49	103
P(o-FS-co-10p-FS)	1.31	0.64	95
P(o-FS-co-16p-FS)	1.68	0.91	96
P(o-FS-co-23p-FS)	1.61	0.85	96
P(o-FS-co-29p-FS)	1.67	0.90	97
p(o-FS-co-38p-FS)	1.60	0.80	98

260℃で圧縮成形してフィルム試料を作成した[13)]。

このPPO/P(S-co-p-FS)およびPPO/P(o-FS-p-FS)のブレンド系の相溶性をブレンド組成およびランダム共重合体の重合組成をパラメータとして高圧DTAを用いて熱分析的に測定，解析した。高圧下の熱処理は高圧DTA装置内で実施した。オリジナルのフィルム試料をDTAセンサーの試料ホルダー内に置き，高圧，高温で15〜20分間熱処理した後室温まで急冷し，通常のDTA測定を行う。そのガラス転移挙動からT_gが1個観測されるか又は複数個観測されるかによって相溶性が判定される。

3. 結果と考察

3.1 T_gの圧力依存性

PPO，P(S-co-46p-FS)とP(o-FS-co-23p-FS)のランダム共重合体およびブレンド組成が50/50のこれらのブレンド系，PPO/P(S-co-46p-FS)とPPO/P(o-FS-co-23p-FS)のT_gの圧力依存性をFig.6に示す。PPOのT_gはほぼ0.56℃/MPaの初期勾配で圧力と共に急上昇するのに対して，P(S-co-46p-FS)やP(o-FS-co-23p-FS)のランダム共重合体のT_gは，ほぼ0.32〜0.36℃/MPaの範囲で上昇し，これはPSのホモポリマーのT_g曲線とほとんど並行である。これから，PPOとランダム共重合体のT_gは圧力の上昇と共にその開きが大きくなることが理解される。ブレンド組成が50/50のPPO/P(S-co-46p-FS)およびPPO/P(o-FS-co-23p-FS)ブレンド系の場合，そのT_gの圧力依存性はランダム共重合体のそれに近い0.38℃/MPaの中間的な初期勾配で上昇する事実が見出された。これらのT_gの圧力依存性を2次式で近似し，以下の式を得た。

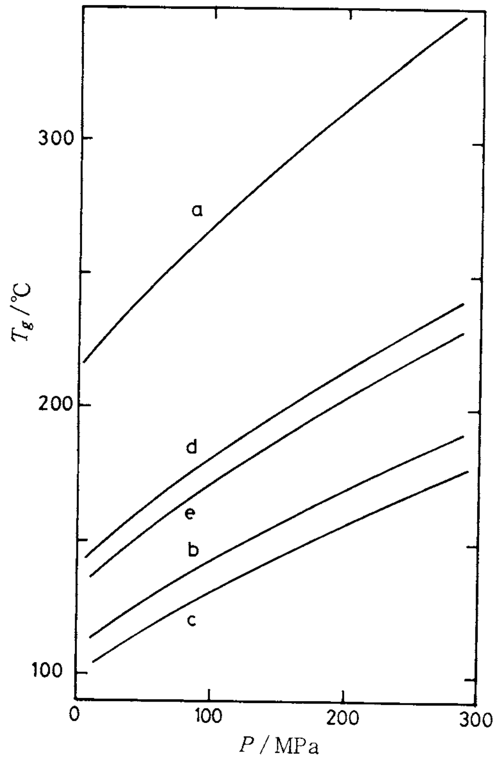

Fig. 6 Pressure dependence of T_g's for (a) PPO homopolymer, (b) P(S-co-46*p*-FS) and (c) P(*o*-FS-co-23*p*-FS) random copolymers and 50/50 wt% blends of (d) PPO/P(S-co-46*p*-FS) and (e) PPO/P(*o*-FS-co-23*p*-FS).

PPO $T_g = 218.9 + 5.61 \times 10^{-1} P - 4.33 \times 10^{-4} P^2$

P (S-co-46*p*-FS)

$T_g = 109.8 + 3.26 \times 10^{-1} P - 1.73 \times 10^{-4} P^2$

P (*o*-FS-co-23*p*-FS)

$T_g = 95.8 + 3.58 \times 10^{-1} P - 2.61 \times 10^{-4} P^2$

PPO/P (S-co-46*p*-FS)

$T_g = 145.8 + 3.80 \times 10^{-1} P - 2.61 \times 10^{-4} P^2$

PPO/P (*o*-FS-co-23*p*-FS)

$T_g = 126.9 + 3.86 \times 10^{-1} P - 1.57 \times 10^{-4} P^2$

次に PPO/P (S-co-46*p*-FS) 系の T_g のブレンド組成依存性を50MPa, 100MPa, 150MPa, 200MPaの各圧力下で測定した結果を Fig.7 に示す[19]。相溶性ブレンドの T_g は Gordon-Taylor や Fox の式で表わされる事が多いが，この場合，図中破線で示される Foxの式が予想する値は実測値よりも高く，特に高圧下で，その開きが大きくなる傾向を示した。そのため fittingパラメータ

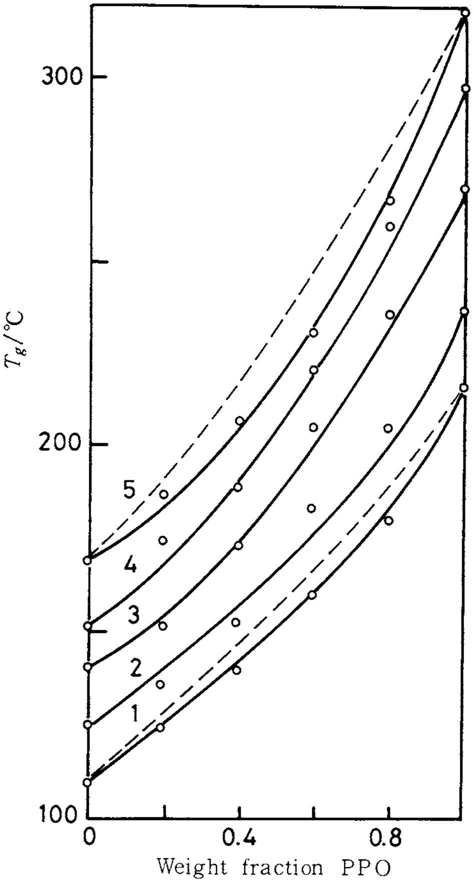

Fig. 7 Dependence of T_g's on the weight fraction of PPO for the PPO/P(S-co-46*p*-FS) blend system at indicated pressures: 1, 0.1 MPa; 2, 50 MPa; 3, 100 MPa; 4, 150 MPa; and 5, 200 MPa. Solid lines represent the Wood equation, and broken line represent the Fox equation.

kを導入した Woodの式

$$W_1 (T_g - T_{g,1}) + kW_2 (T_g - T_{g,2}) = 0$$

で計算される結果を図中実線で示す。ここで $T_{g,1}$, $T_{g,2}$ はポリマー 1，2 の T_g，W_1，W_2 は重量分率である。この場合 kの値が 1 気圧の 0.59から100MPa の 0.54をへて 200MPa の 0.47 と減少する傾向を示した。一方，PPO/P (*o*-FS-co-23*p*-FS) では圧力に関係なく，$k = 0.45 \sim 0.50$のパラメータで実測値と一致するWoodの式で表わされた[20]。このような Wood の式の fitting パラメータ kの圧力依存性の意味は明らかでないが，両ブレンド共 200MPaで 0.45〜0.50とほぼ同じ kの値をとる点が注目される。次にブレンド組成を50 / 50一定とした場合の系の T_g に及ぼすランダム共重合体の重合組

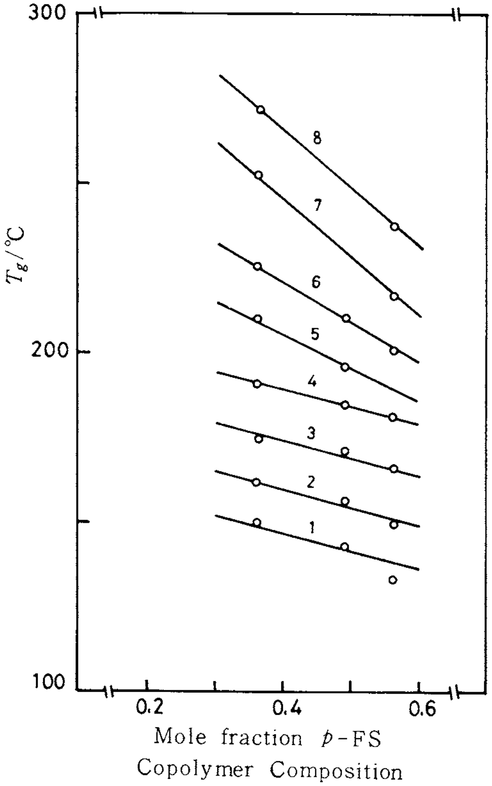

Fig. 8 Dependence of T_g's on the copolymer composition of P(S-co-p-FS) for the 50/50 wt% blend of PPO/P(S-co-p-FS) at indicated pressures: 1, 0.1 MPa; 2, 28 MPa; 3, 62 MPa; 4, 92 MPa; 5, 140 MPa; 6, 195 MPa; 7, 295 MPa, and 8, 390 MPa.

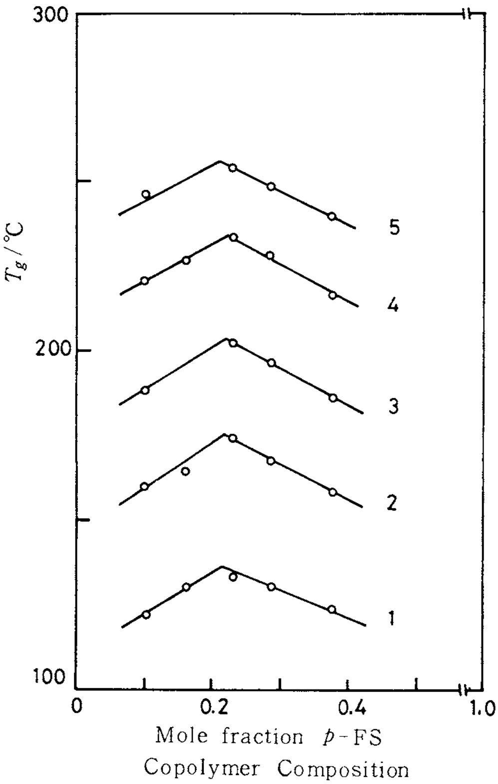

Fig. 9 Dependence of T_g's on the copolymer composition of P(o-FS-co-p-FS) for the 50/50 wt% blend of PPO/P(o-FS-co-p-FS) at indicated pressures: 1, 0.1 MPa; 2, 92 MPa; 3, 197 MPa; 4, 298 MPa, and 5, 400 MPa.

成の影響を調べた。

PPO/P（S-co-p-FS）系のT_gの重合組成依存性をFig.8に示す。p-FSが0.36〜0.56mol分率の領域でp-FSの増加と共にT_gが直接的に減少する関係が得られるが，T_gの重合組成依存性は圧力の上昇と共に一層大きくなる傾向が見出された。またPPO/P（o-FS-co-p-FS）系のT_gの重合組成依存性をFig.9に示す。この場合p-FSが0.1〜0.4 mol分率の組成範囲で対称的なくさび型の共重合組成依存性が得られ，約0.2 mol分率の共重合組成で最高のT_gを観測した。このパターンは測定した400 MPaの圧力まで観測され，圧力の上昇と共に高温側へほぼ平行にシフトする事実を見出した。このようなT_gの重合組成依存性は，後述する相溶-非相溶領域の境界曲線と類似したパターンを示すことから，これらの共重合体ブレンド系の場合，T_gと境界曲線（相溶温度）は同一傾向の共重合組成依存性をもつと言えよう。

3.2　相溶—非相溶領域の圧力効果

相溶性の実験は，相溶状態のブレンド試料を出発試料として，高圧下のある温度で15〜20分間熱処理した後急冷した試料について同一圧力下でDTA測定を行いそのガラス転移挙動から相溶性を判別した。そのDTA曲線の一例[20]をFig.10に示す。ブレンド組成が50/50のPPO/P（o-FS-co-29p-FS）系の200 MPaにおける熱処理試料のガラス転移挙動である。熱処理温度が280℃以下の場合DTA曲線は元の未熱処理試料と同様に，相溶性を示す1つの幅広いT_gが観測されるだけであるが，290℃，300℃の高温で熱処理を受けた試料では低温側にT_gが観測される他にかなり高温側に小さなΔC_pが見出される。高温での熱処理により相分離が誘起された事を示す2つのT_gの値から，相分離した各相の組成が推定できる。

ブレンド組成を50/50と一定にした，PPO/P（S-co

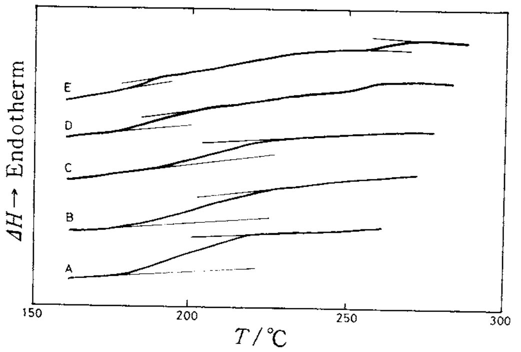

Fig. 10 DTA curves of 50/50 wt% blends of PPO/P(*o*-FS-co-29*p*-FS) at 200 MPa: (A), as molded at 210°C; (B), annealed at 270°C for 24 min; (C), annealed at 280°C for 20 min; (D), annealed at 290°C for 20 min, and (E), annealed at 300°C for 15 min.

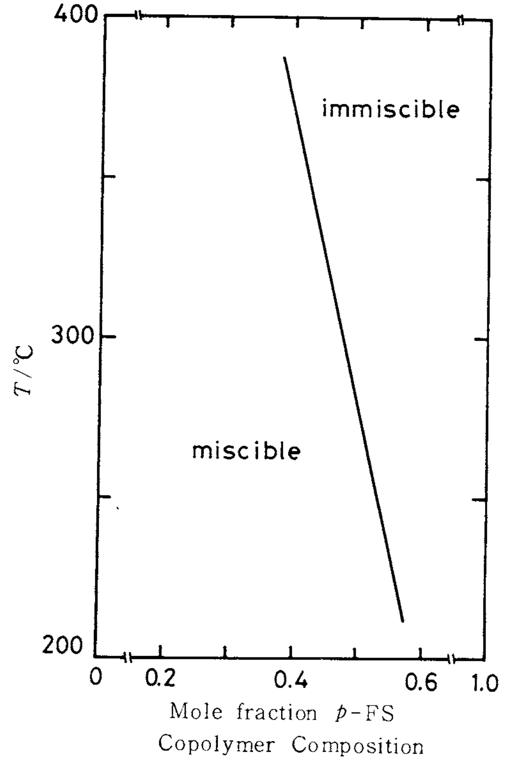

Fig. 11 Temperature-composition diagram of 50/50 wt% blends of PPO/P(S-co-*p*-FS) at 100 MPa.

-*p*-FS)系とPPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS)系について，各ランダム共重合体の重合組成を変えた一連のブレ

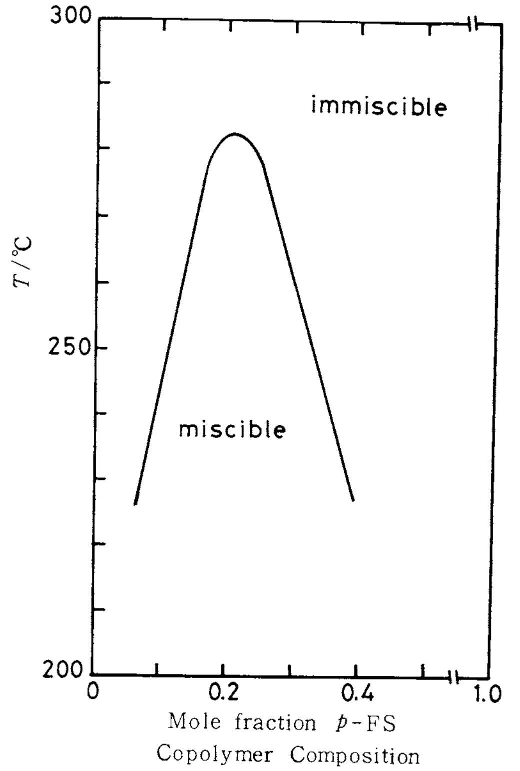

Fig. 12 Temperature-composition diagram of 50/50 wt% blends of PPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS) at 200 MPa.

ンド試料で熱処理-DTA測定を実施すると，共重合組成をパラメータとする相溶-非相溶曲線が得られる。PPO/P(S-co-*p*-FS)系の100MPaにおける相溶-非相溶曲線をFig.11に，またPPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS)系の200MPaにおける結果をFig.12に各々示す。前者では，*p*-FSが0.40～0.56mol分率の共重合組成域で，*p*-FSの増加と共に相溶温度が直線的にシャープに減少する関係が得られる[19]。これは1気圧の場合と同じ挙動である[13]。一方，PPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS)では*p*-FSが0.1～0.4mol分率の領域にのみ相溶領域が発現し，約0.2mol分率のところで相溶温度の極大を示す放物線状ないしは，くさび型の"miscibility window"が得られ，1気圧の場合[16]と同様に高圧下でもmiscibility windowの存在が確認された[20]。両ブレンド系の相溶-非相溶の境界曲線の圧力依存性をFig.13とFig.14に示した。PPO/P(S-co-*p*-FS)系の場合，直線型の境界曲線は圧力の上昇と共に高温側へまたは*p*-FSの高mol分率側へ平行にシフトし，相溶領域が拡大する[19]。PPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS)の場合，くさび型のmiscibility window曲線は200MPaの圧力ま

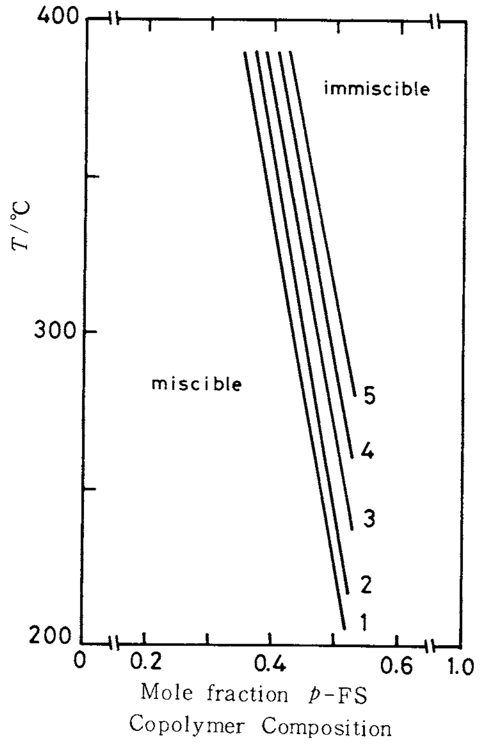

Fig. 13　Effect of pressure on the miscibility of the 50/50 wt% blends of PPO/P(S-co-*p*-FS) at indicated pressures: 1, 0.1 MPa; 2, 70 MPa; 3, 101 MPa; 4, 152 MPa, and 5, 203 MPa.

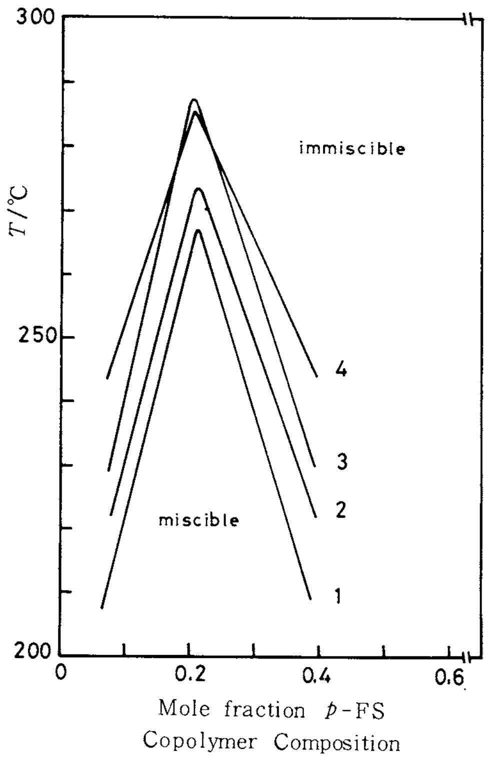

Fig. 14　Effect of pressure on the miscibility window of the 50/50 wt% blends of PPO/P(*o*-FS-co-*p*-FS) at indicated pressures: 1, 0.1 MPa; 2, 100 MPa; 3, 200 MPa, and 4, 300 MPa.

で0.1℃/MPaの勾配で高温側へシフトし，わずかながら相溶領域が拡大するが，200MPa以上の圧力になると，*p*-FSが0.2mol分率近傍の重合組成のものは，それ以上上昇せずほぼ一定となる。周辺部の共重合組成域の系は依然として増加傾向を保つため，300MPa以上の高圧下ではmiscibility window曲線が変形する結果をえた。

3.3　ブレンドの相図の圧力依存性

P(S-co-46*p*-FS)及びP(*o*-FS-co-29*p*-FS)の各ランダム共重合体とPPOとのブレンド，PPO/P(S-co-46*p*-FS)とPPO/P(*o*-FS-co-29*p*-FS)，の両系について高圧下の相図，すなわち相溶性のブレンド組成依存性を各圧力下で検討した。Fig.15は各圧力下で決定したPPO/P(S-co-46*p*-FS)ブレンド系の相図を，またFig.16はPPO/P(*o*-FS-co-29*p*-FS)系の相図を各々示す。両ブレンド系ともDSCにより常圧下で相溶-相分離の可逆性が実験的に確認されており[13),16)]，相分離した場合，相溶状態への回復におよそ1晩を要する事実が報告されている。ここでは，高圧下である高温に長時間保つことは技術的に困難なため，その可逆性を実験的に確認できなかったが，LCST曲線及びT_g曲線の圧力依存性に見られる連続性から高圧下でも可逆性は確保されると思われる。

両系に共通している点は，図中上方のLCST曲線が圧力に関係なく，ほぼ一定の重量分率で極小になり，見かけの臨界組成ϕ_Cが$\phi_C=0.5$であることである。図中下側の曲線は各圧力下のT_g曲線である。$T<T_g$の低温域では単一相の相溶状態のガラス相，$T_g<T<T_c$の低温域では相溶状態の単一相(液相)，$T>T_c$のLCST曲線より高温域では，相分離した安定な2液相が存在する。

PPO/P(S-co-46*p*-FS)系では，LCST曲線はT_g曲線とほぼ同様に，約0.35℃/MPaの勾配で高温側にシフトする事実が見られる[19)]。圧力の上昇と共にLCST曲線が高温側にシフトし相溶領域が拡大する一方，$\phi_C=0.5$における安定な相溶状態の単一相の温度幅(≡T_c

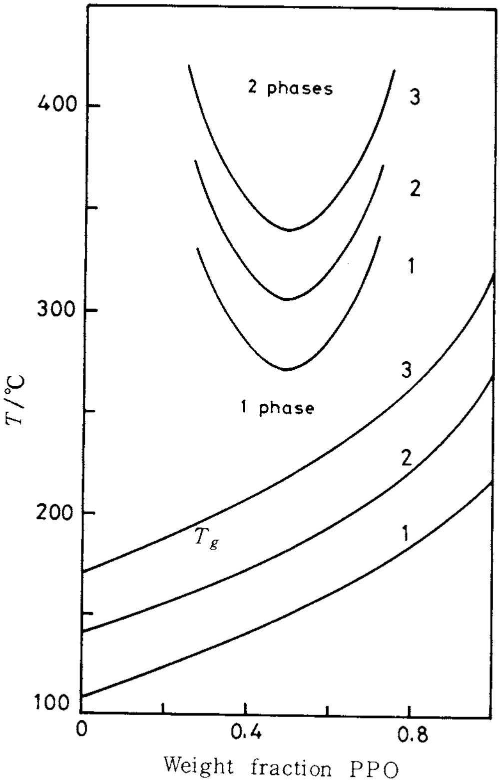

Fig. 15 Effect of pressure on the phase diagram of the copolymer blends of PPO/P(S-co-46p-FS): 1, 0.1 MPa; 2, 100 MPa, and 3, 200 MPa.

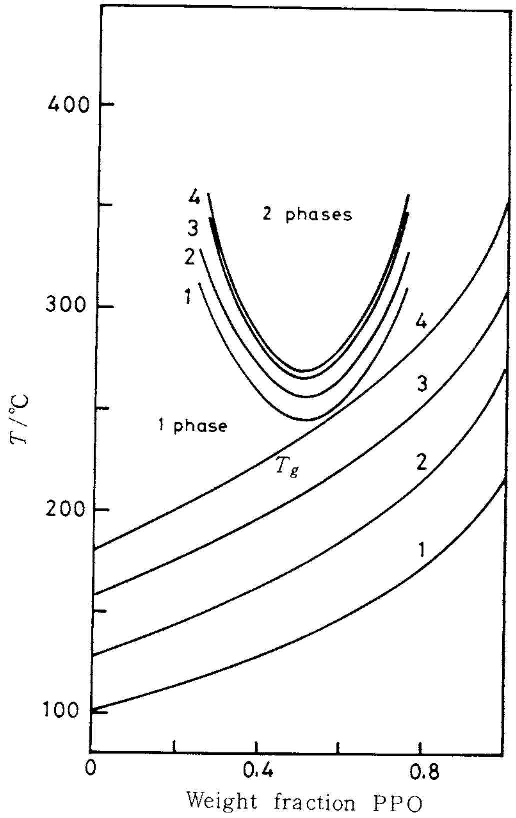

Fig. 16 Effect of pressure on the phase diagram of the copolymer blends of PPO/P(o-FS-co-29p-FS): 1, 0.1 MPa; 2, 100 MPa; 3, 200 MPa, and 4, 300 MPa.

$-T_g$) をみると，1気圧での約120℃の値が，200MPaの圧力下でも保たれている事がわかる。この系では単一相の熱安定性は圧力に影響されないことが理解される。他方，PPO/P(o-FS-co-29p-FS)系ではFig.16に示されるように，T_g曲線はPPO/P(S-co-46p-FS)の場合と同様に，圧力と共に高温側へシフトするのに対して，LCST曲線は1気圧から200MPaまでは0.1℃/MPaのゆるい勾配で上昇するが，それ以上の圧力下では上昇せずほぼ一定（≒0℃/MPa）となる。これから，安定な相溶状態をとる単一相の温度幅が，1気圧の110℃から300MPaで44℃，400MPaで25℃と著しく狭まる事実が見出される[20]。したがって，低圧域で，わずかに相溶領域が拡大する傾向が認められるものの，この系の単一相の熱安定性は前者の系とは異なり圧力と共に低下すると表現できるであろう。

4. 相溶性の圧力依存性の解析

McMaster[21]はFloryの新しい状程方程式理論を用いて，高分子2成分系の相図に及ぼす圧力効果を解析し，熱圧力係数のような熱力学的パラメータによってLCSTが圧力と共に単調に増加するかまたは極小をもつ事を理論的に考察している（実際には後者の例はまだ見出されていない）。

本研究におけるPPO/P(S-co-p-FS)のLCSTの挙動の場合McMasterの理論的考察（前者のケース）と合致している。一方，PPO/P(o-FS-co-p-FS)の場合，低圧域ではPPO/P(S-co-p-FS)と同様にLCSTは上昇するが，200MPa以上の高圧では上昇が停止（または飽和）し，McMasterの予想しない挙動を示す。

一般に，臨界相溶温度T_cの圧力依存性は，臨界条件下で，容積VやエンタルピーHの熱力学関数の濃度（ブレンドの場合，ポリマー成分2の濃度）の2次微分の比として表わされる[22]。

$$\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P = T_c \left[\frac{(\partial^2 V/\partial x^2)_{T,P}}{(\partial^2 H/\partial x^2)_{T,P}}\right]_{x_c} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここでxはポリマーの濃度である。臨界点に達すると，$(\partial^2 V/\partial x^2)$も$(\partial^2 H/\partial x^2)$も共に消失するので，厳密には，

$$\frac{dT_c}{dP}=\lim_{\substack{T\to T_c\\x\to x_c}}\frac{(\partial^2 V/\partial x^2)_{T,P}}{(\partial^2 S/\partial x^2)_{T,P}}=\lim_{\substack{T\to T_c\\x\to x_c}}\frac{T(\partial^2 V/\partial x^2)_{T,P}}{(\partial^2 H/\partial x^2)_{T,P}}\quad\cdots(2)$$

と表現される。

ここで相互作用パラメータχが濃度xに独立であるとすると，上式は，

$$\frac{dT_c}{dP}=-\frac{(\partial\chi_1/\partial P)_T}{(\partial\chi_1/\partial T)_P}\quad\cdots\cdots\cdots(3)$$

となり，T_cの圧力依存性はχパラメータの圧力係数と温度係数の比によって変化することが示される。

Patterson-Robard[23]は，Prigogine-Floryの理論に基づいて，実際のブレンド系のLCSTおよびUCSTの圧力依存性を評価した。彼らの計算によれば，PS/PVME系のdT_c/dPは，0.13K/atm，PVC/ポリ（カプロラクトン）系の値は0.2 K/atmという数値となる。一方，実験的には，ポリアクリル酸エチル/ポリブ化ビニリデン[24]およびPS/PVME[25]のdT_c/dPは共に≅0.3℃/MPaの値が報告されている。本研究の場合，PPO/P(S-co-p-FS)系では$dT_c/dP\cong0.30\sim0.35$℃/MPa，またPPO/P(o-FS-co-p-FS)系では1～200MPaで$dT_c/dP\cong0.1$℃/MPa，200MPa以上は$dT_c/dP\cong0$℃/MPaという数値を得ている。

したがって，現在のところ，理論的にはdT_c/dPの傾向を定性的に説明しているが，計算値と実験値には約1桁の開きがあり，定量的には満足すべきレベルにはない。

高分子混合系の熱力学的安定性の必要条件は，混合によるGibbs自由エネルギーΔG_mが負になることであるが，必要十分な条件は，

$$\partial^2 G_m/\partial x_i^2\geq 0$$

である。

LCST型のブレンドについて，Morrison[26]が熱力学的に解析し，以下の関係を導いた。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)\right]_{P,x_c}=-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{T,P}\leq 0\quad\cdots\cdots(4)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)\right]_{T,x_c}=\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial^2 V^e}{\partial x^2}\right)_{T,P}$$

$$\begin{cases}\geq 0 & \text{for } dT_c/dP>0\\ \leq 0 & \text{for } dT_c/dP>0\end{cases}\quad\cdots\cdots\cdots(5)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)\right]_{T,P}=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_{T,P}$$

$$=-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial^2 H^e}{\partial x^2}\right)_{T,P}\leq 0\quad\cdots\cdots\cdots(6)$$

ここでS，H^e，V^e，xは各々混合のエントロピー，エンタルピー変化ΔH_m，容積変化ΔV_mおよび溶質濃度である。ブレンドの全ての組成についてV^e，H^eの符号が同じであるとすると，

$$H^e<0\quad\cdots\cdots\cdots(7)$$

$$V^e\begin{cases}<0 & dT_c/dP>0\text{ のとき}\\ >0 & dT_c/dP<0\text{ のとき}\end{cases}\quad\cdots\cdots\cdots(8)$$

の関係が得られる。

上記の関係式によれば，PPO/P(S-co-p-FS)系では全測定圧力範囲で$V^e<0$の関係が保たれ，PPO/P(o-FS-co-p-FS)系では，低圧域で$V^e<0$が成立するものの，圧力と共に変化して200MPa以上の高圧下では$V^e\cong0$になるものと推定した。

高圧力下の相溶状態の単一相の熱安定性を，相が安定に存在するT_c-T_g間の温度幅として考えるとこれはT_c，T_gの圧力依存性によって変化することが指適できる。既にT_cの圧力依存性については，議論している。ガラス転移は一般に自由体積理論か熱力学的な考え方に立って説明される。ここで，T_gは過剰エントロピーが一定の状態とする熱力学的な立場で考えると，近似的に（T.P以外に1つの内部変数で記述）

$$dT_g/dP=TV\Delta\alpha/\Delta C_p\quad\cdots\cdots\cdots(9)$$

の関係が得られる。ここで$\Delta\alpha$，ΔC_pは，各々T_gにおける熱膨張係数，定圧比熱の変化である。これからT_gの圧力依存性は，T，Vの他にT_gにおける$\Delta\alpha$，ΔC_pのパラメータによって近似的に規定されることがわかる。本研究で扱ったPPO/P(S-co-46p-FS)系とPPO/P(o-FS-co-23p-FS)系は共にほぼ同じdT_g/dPの実験データが得られており，ランダム共重合体の重合組成の種類にほとんど依らない事実を示した。両ブレンド系は上式でほぼ同じT，V，$\Delta\alpha$，ΔC_pの傾向をもつと推察される。

PPO/P(S-co-p-FS)系の場合，T_c，T_gの圧力依存性がほぼ同等であることから，その単一相の熱安定性は圧力によらずほぼ一定であり高圧下でも安定であると言える。PPO/P(o-FS-co-p-FS)系の場合，前記の如くT_cの上昇は小さく高圧下で一定になるのに対してT_gはPPO/P(S-co-p-FS)の場合と同程度に，圧力と共に上昇するため，その単一相の熱安定性は圧力の上昇と共に大きく減少する。この実験事実は，Morrisonの関係式から推定される混合の容積変化V^eの圧力依存性と密接に関連するものと考えられる。

以上，ポリマーブレンドの相溶性の圧力効果について検討してきたが，実験的に十分なデータが得られていないのが現状であり，また理論的にも不充分である。今後研究すべき課題が多いと言えよう。

謝辞

本研究はAFOSR84-0101の資金を得て行われた。また熱力学的な解析に当り，貴重なコメントをいただいたG. ten Brinke博士に感謝致します。

引用文献

1) 秋山三郎，井上隆，西敏夫，"ポリマーブレンド"，シーエムシー，　p. 79 (1981); "ポリマーアロイ基礎と応用" 高分子学会編，東京化学同人，p.132 (1981).
2) 秋山三郎，表面**23**, 617 (1985); 高分子ミクロシンポジウム要旨集，p. 6 (1985).
3) J. Stoelting, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.* **10**, 133 (1970).
4) W.J. MacKnight, J. Stoelting, F.E. Karasz, *Adv. Chem. Ser.* **No. 99**, 29 (1971).
5) W.M. Prest, Jr., R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **10**, 1639 (1972).
6) A.R. Shultz, B.M. Gendron, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 46 (1972).
7) J.J. Tkacik, Ph. D. dissertation, University of Massachusetts, 1975.
8) P. Alexandrovich, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *J. Appl. Phys.* **47**, 4252 (1976).
9) A.F. Yee, *Polym. Eng. Sci.* **17**, 213 (1977).
10) J.R. Fried, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Macromolecules* **11**, 150 (1978).
11) J.R. Fried, Ph. D. dissertation, University of Massachusetts, 1976.
12) A.R. Shultz, B.M. Beach, *Macromolecules* 7, 902 (1974).
13) R.V. Vuković, V. Kureševič, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Thermochimica Acta* **54**, 349 (1982).
14) P. Alexandrovich, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Polymer* **18**, 1022 (1977).
15) R. Vuković, V. Kureševič, N. Šegudovič, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1379 (1983).
16) R. Vuković, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *Polymer* **24**, 529 (1983).
17) 高見澤橡一郎，"熱・温度測定と熱分析　1981 p. 183 (1981).
18) T. Nishi, T.K. Kwei, *Polymer* **16**, 285 (1975).
19) Y. Maeda, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, R. Vuković, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **24**, 2435 (1986).
20) Y. Maeda, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 4423 (1986).
21) L.P. McMaster, *Macromolecules* **6**, **760 (1973)**.
22) I. Prigogine, R. Defay, "Chemical Thermodynamics", Longmans, London, 1954.
23) D. Patterson, A. Robard, *Macromolecules* **11**, 690 (1978).
24) Y. Suzuki, Y. Miyamoto, H. Miyaji, K. Asai, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.* **20**, 563 (1982).
25) S. Hashida, N. Hiramatsu, M. Yasuniwa, S. Hirakawa, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* **25**, 283 (1982).
26) G. Morrison, *J. Chem. Phys.* **78**, 4790 (1983).