先端高分子材料シリーズ3
高性能ポリマーアロイ

平成3年3月30日発行

© 1991

編　者　社団法人 高分子学会

発行者　海老原熊雄

発行所　丸善株式会社
郵便番号 103　東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 株式会社廣済堂・製本 富士製本株式会社
ISBN4-621-03555-X　C3358

# 発刊にあたって

先端材料は英語では Advanced Material といい，高分子，セラミックス，金属などの進歩した材料で，新しい機能を賦与した機能材料と，性能を向上させたり性能を複合させた高性能材料，複合材料が含まれる．高分子科学や工業の新しい発展の先端という意味をもつものである．また，性能よりみると高分子材料は弾性，伸びを利用するゴム材料，強度・強靱性のプラスチック，繊維，フィルム材料のほか，ガラス繊維，炭素繊維などとの複合材料も出現し構造材料へも進展してきている．これらは物理的性能の複合化といえるかもしれない．また，単一材料でも耐寒性・耐熱性さらに耐油性の三つをかね備えた合成ゴム，さらに射出成形のできる熱可塑性合成ゴムや耐熱性エンジニアリングプラスチックなど性能の共存（兼備）が要求される．また，物理的性能だけでなく，バイオ，医療などの生体適合性や化学性をもつ生体機能材料や電気伝導性・光電気的性能をもった電気機能材料などが次の発展の先端になろうとしている．

先端材料の研究・開発には，科学でいうと，高分子化学や物理のほかにバイオ，医学，電気物性，固体物理など異なる分野の知識も必要であり，これらの科学との境界領域といえる．また，高性能材料などでは物性論の新しい発展を必要とする．高分子レオロジーも従来の経験的な学問から物性論や分子論を基礎にした科学へ進歩しなければならなくなってきた．このように先端材料の科学は多分野の科学の複合化と高分子化学・物理の新しい発展を要求するもので，単なる知識の集合だけではなく，新しい発見，発明，理論を必要とする．高分子化学も最近は新化学構造のポリマーは出尽し淋しい感じがするが，バイオ，医療への発展を考えるとまだまだ新しい高分子を合成してほしい．新しい高分子科学，新しい高分子工業の誕生が望

まれる．

本シリーズは以上の願望のもとに，若い活気に満ちた研究者のために出版していこうとするものである．新しい分野への対応として，エンサイクロペディアやワンポイント的な解説書だけではなく，本格的な研究書・技術書も必要である．最近，高分子の分野では基礎化学・物理のシリーズは内外ともに見当たらないようである．そこで，今回止むに止まれぬ気持をもって同憂の士が集まり刊行に着手することになったわけである．とりあえず，高性能液状ポリマー材料，高性能芳香族系高分子材料，高性能ポリマーアロイ，高性能高分子系複合材料の 4 巻を企画したところ，大学および企業の優秀な方々の賛同を得て執筆をお願いすることができた．

問題点の解説，理論の進歩，工業上の基礎知識と新しい発展を解説してもらった．さらに，著者自身の研究の紹介もお願いしたもので，内外の評価に堪え得ることを目標としている．

平成 2 年　早春

編集委員を代表して

古川淳二

岩倉義男

高柳素夫

# 序　　　文

耐熱性・耐衝撃性・耐候性など材料に要求される性能は多彩である．これらを向上させて高性能材料を得ることは常に材料開発の主題である．実際の材料においては，複数の要求性能のバランスを図ることが肝要であるが，基本的には材料の高性能化は，複数の原子・分子の複合化によって達成されることが多い．金属材料にその好例をみることができる．青銅器以来の長年の歴史を有する金属材料のほとんどが多種類の原子からできている合金（アロイ，Alloy）である．セラミックスもまた多種類の無機物を混合したものである．有機高分子材料についても同様に，種類の異なる高分子の組合せによる一連の材料があり，さらに新しい材料を目指した研究開発が活発に行われている．これは，高分子材料に要求される性能が高度化・多様化し，単一の高分子ではそのような要求を満足させることが困難となり，異った性質をもつ高分子種の効果的な複合によってこそ達成されうるという認識の結果にほかならない．この研究開発動向に呼応して，これら多成分系高分子材料をポリマーアロイ（Polymer Alloy）と呼ぶようになった．1980年頃のことである．

ちょうどその頃，国の内外でポリマーアロイに関する数冊の成書が刊行された．それ以降のこの10年間にポリマーアロイの科学技術はさらに健全な進展を果してきたといえる．ここでの健全な進展とは，科学的理解を深めようとする基礎研究が活発であると同時に，新しい物あるいは考え方が相ついで発表されてきた状況をさす．本書は，この10年間の基礎と応用の両面においてなされてきた多大の蓄積を中心に記されたものである．具体的には，依然として新分野を切り開き続けていく高分子化学とポリマーアロイの関わり合い，緻密な統計熱力学に基づく多成分系の相平衡論，古典論からの脱却を果しながら展開されている相転移のダイナミクス，枠

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

組みがほぼ構築された多相系の材料力学や成形加工などの基礎的側面が取りあげられている．これらは，いずれも今後の材料の高性能化に際して重要な基礎となるものである．応用については主要な五つの分野に限定し，種々の具体例とそれらに要求される性能を実現させるための考え方が紹介されている．すでに実用に供されているか，あるいは近い将来実用化されるであろう材料は，それぞれ試行錯誤を伴う膨大な研究開発の結果として生れたものであり，どの材料にもほとんど例外なく新しい材料設計概念が盛り込まれている．それらは未開拓な基礎的局面の研究の活性化を求めるメッセージであることが多い．

実用材料としてのポリマーアロイの歴史は，ゴム・PVC工業に端を発し，ABS・HIPS・熱可塑性エラストマー，そして最近のエンジニアリングプラスチックや高機能性アロイへと展開されている．鉄器・青銅器以来の合金に比べればポリマーアロイの歴史はまだ一瞬にすぎないが，一部で合金分野と共通の基盤も形成され，材料科学としての体裁を整えつつある．また一方で，高分子化学的発想との連携により独自性も樹立しようとしている．折りしも，これまでの要求性能に加えて，美しさや地球に対するやさしさが材料に求められようとしている．本書が今後の材料科学としての体系化や新材料の開発に多少とも役立てば幸いである．

平成3年2月

井　上　　隆

# 編 集 委 員

**編集委員長**

古 川 淳 二　　京都大学名誉教授

**編 集 委 員**

**1 巻**

古 川 淳 二　　京都大学名誉教授

岡 本 　 弘　　愛知工業大学工学部　教授

**2 巻**

岩 倉 義 男　　東京大学名誉教授

今 井 淑 夫　　東京工業大学工学部　教授

岩 田 　 薫　　帝人株式会社基礎研究室　室長

**3 巻**

中 浜 精 一　　東京工業大学工学部　教授

井 上 　 隆　　東京工業大学工学部　助教授

千 葉 一 正　　東レ株式会社　主任研究員

**4 巻**

高 柳 素 夫　　九州大学名誉教授

三 田 　 達　　日本ダウ・コーニング株式会社　研究所長

(平成3年2月現在)

# 執　筆　者


| | |
|---|---|
| 青木雄二 | 三菱化成ポリテック株式会社 |
| 井上　隆 | 東京工業大学工学部 |
| 扇澤敏明 | 繊維高分子材料研究所 |
| 片岡一則 | 東京理科大学基礎工学部 |
| 後藤幸平 | 日本合成ゴム株式会社 |
| 齋藤鷹逸郎 | 三菱化成ポリテック株式会社 |
| 竹中幹人 | 京都大学工学部 |
| 伊達真二 | 住友化学工業株式会社 |
| 千葉一正 | 東レ株式会社 |
| 中浜精一 | 東京工業大学工学部 |
| 成澤郁夫 | 山形大学工学部 |
| 西　敏夫 | 東京大学工学部 |
| 橋本竹治 | 京都大学工学部 |
| 松井雅男 | 鐘紡株式会社 |
| 森谷雅彦 | 住友化学工業株式会社 |
| 由井伸彦 | 東京女子医科大学医用工学研究施設 |

（平成3年1月現在，五十音順）

## 先端高分子材料シリーズ〈全4巻〉

高分子学会 編

編集委員長　古川　淳二

1　**高性能液状ポリマー材料**　定　価　9,270円

古川淳二，岡本　弘　編

2　**高性能芳香族系高分子材料**　定　価　9,270円

岩倉義男，今井淑夫，岩田　薫　編

3　**高性能ポリマーアロイ**　定　価　9,270円

中浜精一，井上　隆，千葉一正　編

4　**高性能高分子系複合材料**　定　価　9,270円

高柳素夫，三田　達　編

（定価は消費税込みです）

# 目　　次


**1　総　　論** ……………………………………(西　敏夫)　*1*

**2　新しいブロック共重合体の合成** ……………………(中浜精一)　*9*

2・1　は　し　め　に……………………………………*9*

2・2　アニオンリビング重合によるブロック共重合体の合成　……*11*

2・3　カチオンリビング重合によるブロック共重合体の合成　……*15*

2・4　ラジカルリビング重合によるブロック共重合体の合成　……*17*

2・5　配位リビング重合によるブロック共重合体の合成　……*18*

2・6　メタセシス重合によるブロック共重合体の合成　……*19*

2・7　アルミニウムポルフィリン錯体によるブロック共重合体の合成　…*20*

2・8　グループ移動重合によるブロック共重合体の合成　……*23*

2・9　お　わ　り　に　……………………………………*24*

**3　相　　溶　　性** ……………………(井上　隆・扇澤敏明)　*29*

3・1　相溶性と相図　……………………………………*29*

3・2　混合の熱力学　……………………………………*33*

Flory-Huggins 理論とその限界(*33*)　状態方程式理論(*36*)
発熱的相互作用(*55*)

3・3　相溶性の評価方法　……………………………………*63*

平衡・非平衡の問題(*64*)　最近の $\chi_{12}$ 評価方法(*67*)　結晶

性混合系の構造形成(*70*)　一相系の秩序性(*72*)

3・4 混　和　性 ……………………………………………… *75*

非相溶系の混和性(*75*)　相溶系の混和性(*77*)

**4 組織形成論** ……………………………………(橋本竹治・竹中幹人) *83*

4・1 ポリマーブレンドの相転移と構造形成 ……………………… *83*

高分子混合系の熱力学と相分離機構(*83*)　一相状態での熱的濃度ゆらぎ(*87*)　スピノーダル分解初期過程の相分離機構(*91*)　スピノーダル分解中期・後期過程の相分離機構(*98*)　相分離機構の"自然成長停止"(*105*)　高分子の絡み合い効果(*109*)　スピノーダル分解を用いた構造制御(*110*)

4・2 ブロックポリマーを含んだポリマーブレンドの相転移と構造制御 *115*

ポリマーブレンドとブロックポリマーの相転移および相構造における比較(*116*)　ブロックポリマーの秩序状態におけるパターン(*119*)　ブロックポリマーとホモポリマーブレンド系の相分離と構造制御の原理(*123*)　無秩序状態の理論と実験の比較(*129*)　秩序状態における構造制御の例(*133*)

**5 多相系材料の力学** ………………………………………(成澤郁夫) *139*

5・1 ポリマーアロイの耐衝撃性発現機構 ……………………… *140*

耐衝撃性発現機構(*140*)　クレーズとせん断降状(*141*)

5・2 ポリマーアロイの力学モデルと応力分布 ………………… *143*

孤立粒子まわりの弾性応力解析(*144*)　複数粒子まわりの弾性応力解析(*150*)　粒子まわりの応力解析における問題点(*152*)

5・3 多相系材料のモルフォロジーとその定量的記述 ………… *153*

粒子形状と寸法の定量(*153*)　分散状態の定量(*156*)

5・4 ポリマーアロイの高次構造と変形機構 …………………… *159*

クレーズ変形(*159*)　せん断降状(*163*)　ボイド発生とせ

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

ん断降伏の協同作用(*169*)　クレーズとせん断降状の協同作用(*170*)

5・5　ポリマーアロイの破壊靱性とクラック成長 …………*171*

非線形破壊力学による破壊靱性の評価(*171*)　安定クラック成長と破壊靱性値(*174*)　クラック成長のダイナミックス(*177*)

5・6　お わ り に …………*178*

**6　融体レオロジーと成形加工** …………(青木雄二・齋藤鷹逸郎)　*181*

6・1　序　論 …………*181*

6・2　ABS 樹脂の溶融粘弾性 …………*182*

アクリロニトリル・スチレン共重合体(SAN)の溶融粘弾性(*182*)　ABS 樹脂の溶融粘弾性挙動の特徴(*184*)　グラフト SAN の組成や量の影響(*188*)　ゴム粒子径の影響(*192*)

6・3　成形加工の理論と実際 …………*195*

はじめに(*195*)　粘度の基礎概念(*195*)　射出成形のシミュレーション(CAE)(*204*)　熱成形, ブロー成形(*208*)　ポリマーアロイの混練加工(*210*)

**7　エンプラとアロイ** …………(千葉一正)　*215*

7・1　序　論 …………*215*

7・2　相溶系エンプラアロイおよびその関連材料 …………*218*

PPO/PS(*218*)　PPO/ABS(*219*)　ABS/PC(*221*)　PBT/PC, PET/PC(*223*)　PBT/PET(*226*)　PBT/PI(*226*)

7・3　ミクロ相分離構造を有するエンプラアロイ …………*229*

ナイロン/変性ポリオレフィン(*229*)　PBT/変性ポリオレフィン(*233*)　ナイロン/PPO(*233*)　ABS/ナイロンおよび ABS/PBT(*235*)

7・4 今後の展望 ……236

## 8 熱可塑性エラストマー ……(後藤幸千) 239

8・1 はじめに ……239

8・2 フロック，クラフト共重合による熱可塑性エラストマー ……240

スチレン系熱可塑性エラストマー(240) ポリウレタン系熱可塑性エラストマー(247) ポリエステル系熱可塑性エラストマー(249) ポリアミト系熱可塑性エラストマー(252) フッ素系熱可塑性エラストマー(253)

8・3 ポリマーブレンドによる熱可塑性エラストマー ……255

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー(255) 塩化ビニル系熱可塑性エラストマー(258)

## 9 ファッション材料 ……(松井雅男) 265

9・1 はじめに ……265

9・2 混合の目的，効果 ……265

9・3 混合の方法と混合構造 ……266

9・4 制電繊維 ……270

9・5 導電繊維 ……274

9・6 難燃繊維 ……275

9・7 吸水繊維 ……275

9・8 絹様繊維 ……277

9・9 深色化繊維 ……280

9・10 芳香繊維，消臭繊維 ……283

9・11 人工スエード-超極細繊維の誕生 ……284

9・12 第二世代人工皮革(銀面付) ……286

9・13 透湿防水布・超高密度織物 ……288

9・14　高性能ワイピングクロス……290
9・15　おわりに……292

**10　光学用ポリマーアロイ**……(森谷雅彦・伊達真二)　295

10・1　はじめに……295
10・2　複屈折の低減……295
10・3　光記録材料への応用……302
10・4　調光材料……303
10・5　耐熱性の向上……304
10・6　フレーク層状化によるパール効果……308

**11　医用材料とアロイ**……(片岡一則・由井伸彦)　311

11・1　はじめに……311
11・2　ポリマーアロイのミクロ相分離構造と血液適合性……313
非晶性連鎖どうしからなるブロック共重合体表面の血液適合性(*314*)　セグメント化ポリウレタンの血液適合性(*316*)　結晶-非晶型ミクロ相分離構造表面の血液適合性(*319*)
11・3　ポリマーアロイの細胞分離への応用……322
機能性ミクロドメインと細胞分離(*322*)　ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)/ポリアミングラフト共重合体によるB, T細胞の分離(*325*)　ハイブリッドFFF吸着クロマトグラフィーへの展開(*327*)　今後の展望(*328*)
11・4　ブロック共重合体ミセルをキャリヤーとする薬物送達システム…329
薬物送達システム(*329*)　薬物の標的指向化(*330*)　薬物キャリヤーとしての高分子(*332*)　薬物キャリヤーとしての高分子ミセル（人工ウイルスを目指して）(*333*)

索　引……341

# 1 総　論

高分子材料は，我々の日常生活において金属，セラミックスとともに最も身近な材料である．このうち，天然高分子材料の歴史は人類の歴史と同じ位古いが，合成高分子材料の歴史は比較的浅い．たとえば，汎用高分子材料のポリスチレン（PS），ポリ塩化ビニル（PVC），低密度ポリエチレン（LDPE），ポリプロピレン（PP）などが工業化されたのは，それぞれ 1930 年，31 年，38 年，57 年である．一方，科学のほうに目を転じると Staudinger により高分子の概念が提唱されたのは 1920 年，Heisenberg, Schrödinger らにより量子力学が誕生したのは 1925 年であり，PVC が工業化された年に Pauling による化学結合の共鳴理論が提出されている．PP に至っては，Watson-Crick による DNA の二重らせん構造の発見（1953 年），RNA の合成（Ochoa, 1955 年），DNA の酵素合成（Kornberg, 1956 年）などよりも後である．

浅い歴史のわりに合成高分子材料の発展は目覚ましく，最近では体積に換算すると鉄鋼と同程度まで生産されるようになってきた．用途も日常用品に限らず，自動車，航空，エレクトロニクス，通信，メディカルなどあらゆる産業分野にわたっている．急成長の理由は数多く考えられるが，その一つに，高分子材料はいろいろな市場の要求に対して柔軟に対応可能なことがあげられよう．それは，高分子材料の中味を図 1・1[5)]のように分類するとはっきりしてくる．ここでホモポリマー材料とは，PS, PP, PVC などのように一種類のモノマーが重合してできた材料で，その物性の基本になるガラス転移点 $T_g$，融点 $T_m$ などはあまり変化させることができない．したがって，PP や PS の材料物性を変化させようとすると，分子量やその分布，分岐，立体規則性などを調整することになる．さらに，もし 2 種類以上のモノマーを共重合させることが可能になれば，自由度はさらに広がる．これは，金属が合金（アロイ）化によって用途を拡大してきたのに対応している．しかし高

- 高分子材料 Polymer-based materials
  - ホモポリマー材料 Homopolymers
  - 共重合体 Copolymers
    - 交互共重合体(Alternating copolymers)
    - ランダム共重合体(Random copolymers)
    - ブロック共重合体(Block copolymers)
    - グラフト共重合体(Graft copolymers)
  - ポリマーブレンド Polymer Blends
    - 物理的ブレンド Physical blends
      - 溶融ブレンド (Mechanical and melt blends)
      - 溶媒キャストブレンド (Solvent-cast blends)
      - ラテックスブレンド (Latex blends)
    - ポリマーコンプレックス(Polymer complexes)
    - 化学的ブレンド Chemical blends
      - 溶液グラフト (Solution grafts)
      - 相互貫入高分子網目 (Interpenetating polymer network)
      - 溶融高分子反応物 (Reactive processing products)
      - グラディエントポリマー (Gradient polymer)
  - ポリマーアロイ＝高分子多成分系 Polymer alloys Multicomponent Polymers
  - ポリマーコンポジット Polymer composites (積層フィルム，繊維強化ゴムなど) (Laminate films, Fiber reinforced rubber)
  - 高分子と他物質との複合材料 Polymer-based composites (繊維強化プラスチック，充てん剤補強ポリマーなど) (Fiber reinforced plastics, Filler reinforced polymers)

**図1・1** 高分子材料の分類

分子の場合モノマーの結合のしかたにより，同じ共重合でも分子鎖の構造は広範囲に変化することに注意せねばならない．すなわち，簡単に説明するためにAモノマーとBモノマーを共重合化させる場合を考えると，基本的には分子鎖がABABAB…となる交互共重合体（ただしこれは一種類のみ）のほかに，AとBがランダム共重合したもの，AとBのブロック共重合体，グラフト共重合体などがある．交互重合体やランダム共重合体はAやBのホモポリマーの中間の性質を示すことが期待され，実際にスチレン・ブタジエン共重合体やアクリロニトリル・ブタジエン共重合体は，それぞれ，SBR，NBRとして代表的な合成ゴムの一つになっている．一方，ブロック共重合体やグラフト共重合体は，分子オーダーでみればAモノマーが重合した部分と，Bモノマーが重合した部分が1本の分子鎖中に

共有結合で結ばれている．このような分子鎖が凝集した高分子材料の内部で，何が起こるかは大変興味深い問題である．通常は，それぞれの部分は分子オーダーで混合することがなく，AまたはBモノマーが重合した部分どうしがそれぞれ集って相を形成するが，共有結合の存在のため巨視的に相分離することはできず，分子オーダーである数百Å程度の細かい相の分散系となる．これをミクロ相分離と呼んでいる．このような材料は，それぞれのホモポリマーの特徴を持った一種の複合材料になる．最近では，ミクロ相分離構造は，温度，圧力，溶媒添加などにより，相分離状態-相溶状態間を可逆的に転移することも明らかにされてきている．

さらに，まったく異なった高分子どうしを混合したポリマーブレンドでもバラエティーに富んだ物性が得られるはずである．この場合，任意の異なった高分子どうしを混合すると，混合のエントロピーの寄与が少ないため通常は相分離した系が得られる．しかし，最近では相溶-相分離を可逆的に示す相図をもった系が見出され，基礎，応用の両面から注目されている．さらに，異なったポリマーどうしを相溶化させる相溶化剤も次々に開発され，実用系に効果的に使われ始めた．また，両ポリマー間に強い相互作用があると，混合系はポリマーコンプレックスを形成し，もとのポリマーとかけ離れた性質をもつことも報告されている．このほか，混合に際して化学反応をもち込むと，さらに自由度が広がり，いろいろな性能をもったポリマーを生み出すことができる．もう少しマクロな目でみると，異種の高分子フィルムどうしを複合したり，繊維状高分子とゴムを複合したり，高分子と他物質を複合したような高分子材料も次々と現れている．

本書で扱うポリマーアロイは，図1・1のうち点線で囲った部分で，“異種の高分子鎖どうしがミクロに共存した高分子多成分系“と定義しておくことにする．最近では，この中に含まれるものとして，分子複合材料 (molecular composite)，電解重合を利用したアロイ，高分子液晶がからんだ混合系なども次々に現れている．

ポリマーアロイという言葉が積極的に使われ始めたのは1980年代に入ってからで，このような系も相図の概念を使って合金学的に研究可能であることが示されたためである．しかし，ポリマーアロイに相当する材料は表1・1に示すように1940年代から現れている．ちなみに，汎用耐衝撃性樹脂として有名なアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂が開発されたのは1948年で，これは現在隆盛を極めている固体エレクトロニクスのもとになったトランジスターが発明された年でもある．最近は表1・1で明らかなように，ポリブチレンテレフタレート(PBT)，ポリアミド(PA)，ポリフェニレンオキシド(PPO)などのエンジニアリングプラスチックに関連したポリマーアロイが，次々と開発されているのが特徴で，より高度な要求に対応していることがわかる．

表1・1をみると，ポリマーアロイに対して耐衝撃性がおもに期待されているように思

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com