

## 混合溶媒と選択吸着 I

理論高分子科学研究所 (ITPS) 田中文彦

内容要約： 混合溶媒中の高分子鎖は、溶媒との強い相互作用により一方の溶媒成分を近傍に引きつける**選択吸収** (preferential absorption), あるいは**選択吸着** (preferential adsorption) とよばれる現象により、高分子の拡がり領域 (内相) とその外側の混合溶媒のみの領域 (外相) とで溶媒の組成に差が生じ、これが原因で単一溶媒系ではみられない多くの興味深い現象が生じる。本稿 I では、高分子がファンデルワールス力 (vdW) により溶媒分子を引きつける現象 (選択吸収) について、次稿 II では vdW に加えて水素結合などで溶媒分子が直接高分子鎖に結合する現象 (選択吸着) について、高分子溶液の浸透圧、単一鎖のコンホメーション、高分子溶液の相分離、化学ゲルの体積相転移などに関連するこれまでの研究史を踏まえて最近の新しい発展をレビューする。

## 1 はじめに—混合溶媒の問題

混合溶媒の研究は、高分子を溶かす溶媒を探索する視点で主に工業的に展開されてきた。この立場からは、貧溶媒どうしの混合により良溶媒を得ることが主たる目的である。しかし、最近の水溶液系混合溶媒のように、高分子をよく溶かす良溶媒どうしを混合すると溶けない貧溶媒に変化する奇妙な相分離現象の発見、ならびにその工業的応用—たとえば共貧溶媒中で強度の高いゲルを創製するなど—が混合溶媒の新しい可能性を探索するという意味で研究者に注目されている。いずれの現象も、高分子による溶媒の選択吸収、選択吸着が分子論的な起源であるので、本稿では溶液の性質を高分子の溶媒選択性という視点から一貫して考察する。また、簡単のために本稿では分子間の相互作用としては vdW 相互作用のみを考え、水素結合については次稿で解説する。

はじめに、高分子 P、主溶媒 SA、副溶媒 SB の 3 成分からなる溶液の熱力学的記述法をまとめておこう。溶液は非圧縮性とするので、組成の中で独立に変化できる、すなわち空間的にゆらぐことのできる変数は 2 個である。そこで、基準成分として主溶媒 PA をとり、これを第 1 成分とする。第 2 成分に高分子 P、第 3 成分に副溶媒 SB をとる。三角相図で表すと図 1 のようになる。

高分子溶液論では分子体積の違いを考慮して濃度を体積分率で表すのが便利である。以下では、高分子の濃度を  $\phi_P = \phi_2 \equiv \phi$ 、主溶媒の濃度を  $\phi_A = \phi_1 \equiv (1-\phi)(1-u)$ 、副溶媒の濃度を  $\phi_B = \phi_3 \equiv (1-\phi)u$  のように記すことにする。ここで、 $u$  は体積分率で

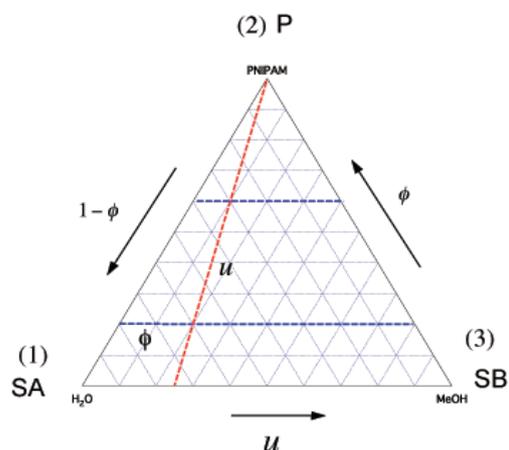


Fig.1 高分子 P、主溶媒 SA、共 (副) 溶媒 SB、からなる溶液の三角相図表示法。

表した溶媒の組成である。溶媒は同程度の分子量である場合が多いので、組成をモル分率  $x$  で表す場合もある<sup>\*1</sup>。

一方、浸透圧や光散乱などの理論的な解析には**モラリティ** (molarity) を使った濃度表示が便利である。モラリティは、基準成分 (主溶媒 SA) の単位質量 (1 kg) あたりの他成分のモル数 (単位は  $\text{mol kg}^{-1}$ ) で定義され、この表示では濃度の独立成分は高分子 P のモラリティ  $m_2$  と、副溶媒 SB の  $m_3$  である。定義により  $m_1 = 1/M_A$  は固定されている。 ( $M_A [\text{kg mol}^{-1}]$  は主溶媒の分子量。) 水溶液の場合は主溶媒に水をとる慣例で、 $m_1 = 55.5 \text{ mol kg}^{-1}$  である。

<sup>\*1</sup> 研究者により実験結果の整理のしかたが異なるので、 $u$  と  $x$  を混乱しないように注意する。

以下の議論で必要になるので、体積分率とモラリティとの関係について高分子溶液の格子（フローリ-ハギンス (FH)) 理論の視点からまとめておこう。FH 理論では混合エントロピーの計算のために溶液全体の体積  $V$  を分子レベルの基準体積  $a^3$  を単位として  $\Omega \equiv V/a^3$  で表す。  $a$  は高分子のモノマーのサイズである。空孔は存在しないと仮定するので

$$\Omega = nN + n_A N_A + n_B N_B \quad (1)$$

である。ここで、  $n$  は高分子の繰り返し統計単位数、  $n_A, n_B$  は  $a^3$  を基準にした溶媒分子の体積、  $N$  は高分子の鎖数、  $N_A, N_B$  は溶媒分子数である。これらを用いると体積分率は

$$\phi = nN/\Omega, \quad \phi_A = n_A N_A/\Omega, \quad \phi_B = n_B N_B/\Omega \quad (2)$$

一方、モラリティは 1kg の SA を含む溶液の部分  $\Omega$  と考えることにより

$$m_1 = 1/M_A, \quad m_2 = N \quad m_3 = N_B \quad (3)$$

となることが分かる。

$$\Omega = n_A m_1 + n m_2 + n_B m_3 \equiv V_m/a^3 \quad (4)$$

である。最後の式はモラリティ濃度で慣例的に用いられている  $V_m$  (主溶媒 1kg を含む溶液の体積) を用いて書いた。これらの定義を用いて、体積分率の変化  $d\phi, d\phi_B$  をモラリティ変化  $dm_2, dm_3$  で表すと

$$\begin{bmatrix} d\phi \\ d\phi_B \end{bmatrix} = \frac{1}{\Omega} \begin{bmatrix} n(1-\phi), & -n_B\phi \\ -n\phi_B, & n_B(1-\phi_B) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dm_2 \\ dm_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

となる。これを逆に解くと

$$\begin{bmatrix} ndm_2 \\ n_B dm_3 \end{bmatrix} = \frac{\Omega}{\phi_A} \begin{bmatrix} (\phi_A + \phi\phi_B)/(1-\phi), & \phi \\ \phi_B, & 1-\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\phi \\ d\phi_B \end{bmatrix} \quad (6)$$

となる。以上は以下の考察で頻用する換算公式である。

## 2 高分子-混合溶媒系の相分離概観

相分離の問題は以下の 3 ケースに要約される。

- 共良溶媒 (cosolvent) : 2 種の貧溶媒を混合することで良溶媒となる場合
- 共貧溶媒 (cononsolvent) : 2 種の良溶媒を混合することで貧溶媒となる場合
- 臨界溶媒 (critical solvent) : 部分相溶する 2 種の溶媒の臨界相溶点近傍の溶媒

共良溶媒の問題は FH 溶液理論の範囲内で研究されており [1, 2, 3, 4], 貧溶媒性の条件  $\chi_{PA} > 1/2$ ,

$\chi_{PB} > 1/2$  に加えて有効相互作用が負値、すなわち

$$\begin{aligned} \tilde{\chi} \equiv & \chi_{PA}^2 + \chi_{PB}^2 + \chi_{AB}^2 \\ & - 2\chi_{PA}\chi_{PB} - 2\chi_{PA}\chi_{AB} - 2\chi_{PB}\chi_{AB} < 0 \end{aligned} \quad (7)$$

ならびに新たな条件

$$2 > \chi_{AB} > \chi_{PA} + \chi_{PB} - 1 + (2\chi_{PA} - 1)^{1/2} (2\chi_{PB} - 1)^{1/2} \quad (8)$$

を満たす時に出現することが導出できる [2]。言いかえると、vdW 相互作用以外に特異相互作用をあえて導入する必要がなく、溶媒の組み合わせの工夫だけで起こる現象であると理解できる。

共貧溶媒については、Wolf ら [5] は N,N-dimethylformamide(DMF) と cyclohexane(CH) 混合溶液中の polystyrene(PS) について、PS/DMF を単一成分液体とみなす近似で相図の構築に成功した。その近似では、3 成分溶液 PS/DMF/CH は有効相互作用パラメータ

$$\chi_m = w_A \chi_{AB} + w_P \chi_{PB} - w_P w_A \chi_{PA} \quad (9)$$

を有する 2 成分溶液 (PS/DMF)/CH, すなわち

$$\text{PS/DMF/CH} \simeq (\text{PS/DMF})/\text{CH} \quad (10)$$

に近いという理解である。また、[6, 7] などの研究もある。しかしながら、水溶液系 (主溶媒 SA が水の場合) に対しては温度変化が逆転し、高温相分離型 (LCST) になるので、擬似 2 成分系としてのこのような理解は不十分であり、水和を考慮した選択吸着を取り入れた説明が必要である。

臨界溶媒については、高分子の鎖内凝集現象、SA/SB 相図の相分離曲線が高分子の存在によりシフトする現象、などが観測されている。溶媒の濃度揺らぎの相関長  $\xi$  が臨界点に近づくにつれて高分子の広がり領域のスケールまで増大するので、鎖のセグメントが濃度揺らぎによって生じる有効引力

$$w(r_{ij}) \simeq -\frac{e^2}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/\xi} \quad (11)$$

により凝集し、コンホメーション変化と同時に相図のシフトが見られるのである。ここで  $e^2$  は温度に依存する結合定数である [8, 9, 10]。

以下では、混合溶媒を理解する上で必要な選択吸着 (吸着) の概念を説明し、具体的に Flory-Huggins 溶液モデルで計算する。また、溶液の浸透圧、光散乱強度、相分離などの現象と選択吸着との関係に言及する。

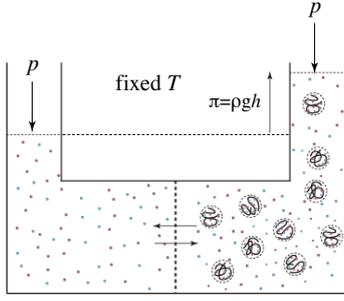


Fig.2 高分子混合溶媒溶液の浸透圧. 溶媒はいずれも半透膜を自由に通過するが、高分子の選択吸収により左右の室では組成が異なる.

### 3 選択吸収係数 (PAC)

#### 3.1 混合溶媒の浸透圧平衡

最初に混合溶媒系の浸透圧を考える. 図2のように半透膜で仕切られた容器の右室(内相)に溶液, 左室(外相)に混合溶媒を入れる. 少し一般化して, 主溶媒 ( $i = 1$ ), 高分子 ( $i = 2$ ), 共溶媒 ( $i = 3, 4, \dots, c$ ) と溶媒成分数は任意にしておく. 溶媒分子はすべて半透膜を自由に通過する**拡散成分** (diffusible component), 高分子は**非拡散** (non-diffusible) とする. 温度  $T$  で左右の状態が平衡になっているときの外相の圧力を  $p'$ , 混合組成  $\{m'_i\}$  を一定に保つ. このとき, 内相の圧力を  $p = p' + \pi$ , 高分子濃度を  $m_2$ , 溶媒濃度を  $\{m_i\}$  とする.  $\pi$  は溶液の浸透圧である. 外相における溶媒の化学ポテンシャルは一定値に保たれているものとする.

F.G. Donnan[11] は非拡散成分として高分子ネットワーク (ゲル), 拡散成分として溶媒のみならず低分子のイオンを含む水溶液について, 上記のような設定で浸透圧へのイオンの効果を調べたので, この問題は**ドナン膜平衡**の問題とよばれている. Donnanの研究は理想溶液モデルを基礎にしていたので, この点を精密化するため G.Scatchard[12] は分子間の相互作用を考慮した非理想溶液にドナン膜平衡の問題を拡張し, 一般的な解を導出した. 本稿では, 複雑さを避けるために混合溶媒に問題を限定し, Scatchardとは少し異なるが<sup>\*2</sup>, E.F.Casassaらの考察 [13] に沿って説明する.

溶液の各成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  を微分する

と,  $dm_1 \equiv 0$  であるので

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_m dp + \sum_{j=2, \dots, c} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{p, m'} dm_j \quad (12)$$

となるが,

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_m \equiv \bar{V}_i \quad (13)$$

は  $i$ -成分のモル体積

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{p, m'} \equiv a_{i,j} \quad (14)$$

はギブス行列の行列要素であるので

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp + \sum_{j=2, \dots, c} a_{i,j} dm_j \quad (15)$$

と書ける. 拡散成分  $i(d)$  については左右の室で化学ポテンシャルがつり合う条件

$$\mu_i(\{m\}, p) = \mu'_i(\{m'\}, p') \quad (16)$$

が成立しているので,  $d\mu_{i(d)} = 0$  となる. 式 (15) を形式的に  $dm_i$  について解くと

$$dm_i = \sum_{j=2, \dots, c} (a^{-1})_{i,j} (d\mu_j - \bar{V}_j dp) \quad (17)$$

となるので, これを  $dm_2$  で割り

$$\left( \frac{\partial m_i}{\partial m_2} \right)_\mu = \sum_{j=2, \dots, c} (a^{-1})_{i,j} \left\{ \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial m_2} \right)_{p, m'} - \bar{V}_j \left( \frac{\partial p}{\partial m_2} \right)_{\mu, m'} \right\} \quad (18)$$

を得る. ここで,  $(a^{-1})_{i,j}$  はギブス行列  $\hat{a}$  の逆行列の  $(i, j)$  成分である.

一方, 内相について Gibbs-Dühem の関係式

$$\bar{V}_m dp = \sum_{i=1}^c m_i d\mu_i \quad (19)$$

を用いて圧力の濃度変化を求める. 右辺の和はすべての成分についてとるが, 拡散成分については  $d\mu_{i(d)} = 0$  なので, この式を  $dm_i$  で割ると

$$\bar{V}_m \left( \frac{\partial p}{\partial m_i} \right)_{\mu, m'} = \sum_{j(\text{nd})} m_j \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial m_i} \right)_{p, m'} = \sum_{j(\text{nd})} m_j a_{j,i} \quad (20)$$

右辺の和は非拡散成分  $j(\text{nd})$  についてとるが, ここでは高分子のみを考えているので

$$\bar{V}_m \left( \frac{\partial p}{\partial m_i} \right)_{\mu, m'} = m_2 a_{2,i} \quad (21)$$

となる. 浸透圧は  $\pi = p - p'$  であるから, とくに高分子濃度 ( $i = 2$ ) の変化に対して

$$\bar{V}_m \left( \frac{\partial \pi}{\partial m_2} \right)_{\mu, m'} = m_2 a_{2,2} \quad (22)$$

<sup>\*2</sup> Scatchard は内相の圧力が一定値に保たれている溶液を考えている.

となり、**浸透圧の濃度微係数**が得られた。

これを (18) に代入し整理すると

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial m_2}\right)_{p,\mu} = \left\{ (a^{-1})_{i,2} - m_2 \sum_{j=2}^c (a^{-1})_{i,j} \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_m} \right\} a_{2,2} \quad (23)$$

となる。さらに  $i = 2$  とおくと、左辺は 1 であるから  $a_{2,2}$  が求まり、その結果を (23) に代入して

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial m_2}\right)_{p,\mu} = \frac{A_{i,2} - m_2 \sum_{j=2}^c A_{i,j} \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_m}}{A_{2,2} - m_2 \sum_{j=2}^c A_{2,j} \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_m}} \quad (24)$$

となる。 $A_{i,j}$  は逆行列を求めるときに現れる余因子 (co-factor) である\*<sup>3</sup>。この微係数は浸透圧平衡における**選択吸収係数** (preferential (selective) absorption coefficient PAC) とよばれている。式 (22), (24) が浸透圧平衡の問題の完全な解答であり、溶液中の各成分のギブス行列要素がわかれば、これらの関係式から浸透圧と溶媒組成を求めることができる\*<sup>4</sup>。

### 3.2 混合溶媒中の高分子の光散乱実験と選択吸収係数

混合溶媒中の高分子コンホメーションに関する研究は、光散乱実験における濁度データを高分子の希薄極限に外挿しても、高分子による溶媒の選択吸収により鎖の分子量情報が得られないことに端を発した。R.H.Evart 等 (以下では ERDM と略称) [14] は、現象論的に選択吸収係数を導入してこの問題を解決した。

混合溶媒 SA/SB 中の高分子希薄溶液を考える。ある鎖 P の拡がり領域を  $\Omega$  とすると、この領域の外側 (外相) では溶媒組成は調製した組成  $u'$  であるが、領域の内側 (内相) では高分子と各溶媒との相互作用により、溶媒組成  $u$  は外相とは異なる (図 3(a))。すなわち、高分子は選択的にどちらかの溶媒成分を近傍に引きつけるので、その成分が SA の場合には  $u - u' < 0$  (SA 正過剰, SB 負過剰) となり、SB の場合には  $u - u' > 0$  (SA 負過剰, SB 正過剰) となる。これは浸透圧平衡の問題において右室が単一鎖の拡がり領域と考えたものに該当する。1 本の鎖に注目して内外の 2 相を設定するモデルは **2 相 (領域) モデル** (two-domain model) とよばれる [16]。右室が架橋ゲルの場合にも同様の考え方が有効である (後述)。

溶液の屈折率を  $n$  とする。領域  $\Omega$  内での濃度揺らぎは高分子 P と SB の濃度を独立成分にとることが

\*<sup>3</sup> 関係  $(a^{-1})_{i,j} = A_{i,j}/|\hat{a}|$  で定義される。

\*<sup>4</sup> 溶媒成分が 1 個のみの場合には関係  $d\mu_1 = \bar{V}_1 dp + a_{1,2} dm_2 = d\mu'_1 = 0$  より、周知の結果  $\pi = -\Delta\mu_1/\bar{V}_1$  になる。

でき、それらの微小変化により溶液の屈折率は

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) dc + \left(\frac{\partial n}{\partial \phi_B}\right) d\phi_B \quad (25)$$

のように変化するはずである\*<sup>5</sup>。したがって、(たとえば 90 度方向の) 光散乱強度から分子量を求める Debye 式は

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{K'[\psi_P + \lambda(c, u)\psi_B]^2}{I_{90}/c} = \frac{1}{M_w} \quad (26)$$

となる。ここで、 $K'$  は装置に依存する定数、 $I_{90}$  は散乱光の強度、 $\psi_P \equiv (\partial n/\partial c)_{\phi_B}$ 、 $\psi_B \equiv (\partial n/\partial \phi_B)_c$  は屈折率の濃度依存性を表す微係数で、係数

$$\lambda(c, u) \equiv \left(\frac{\partial \phi_B}{\partial c}\right)_{\mu_B} \quad (27)$$

は、高分子が存在するために内相の溶媒組成が外相の  $u'$  からずれてしまうための屈折率の修正を表す係数で\*<sup>6</sup>、光散乱における**選択吸収係数**とよばれる。前節のモラリティを使うと

$$\lambda = \left(\frac{\partial m_3}{\partial m_2}\right)_{\mu_1, \mu_3} \quad (28)$$

外相の SA, SB の化学ポテンシャルは一定値に保たれている。希薄溶液の極限  $c \rightarrow 0$  を考えているが、 $\lambda$  自身は有限濃度で一般的に定義される概念である。

$\lambda > 0$  であれば、高分子濃度の増加とともに  $u$  が増加するので、内相に共溶媒 SB が吸収されて**正過剰** (negative excess) となり、主溶媒 SA は**負過剰** (positive excess) となる。これは SB が良溶媒の場合に対応している。ERDM は近似式

$$\lambda = (v_H/m - \bar{v})(u - u') \quad (29)$$

を使用して選択吸収の効果を評価した。ここで、 $v_H$  は粘性率測定から得られた流体力学半径を  $\Omega$  の体積とみなしたもので、 $m$  は鎖の質量、 $\bar{v}$  は単位質量あたりの高分子の部分体積 (特性体積) で、 $v_H/m - \bar{v}$  は内相の溶媒部分の体積である。ポリスチレン (PS) /ベンゼン (B) /メタノール (MeOH) 系では、 $v_H/m = 44$ 、 $\bar{v} = 0.9$ 、光散乱実験から  $\lambda = 0.42$  と見積もられるので、 $u - u' = 0.97 \times 10^{-2}$  となることが報告されている。

単一溶媒系の散乱公式を多成分溶媒系にそのまま適用することができないという ERDM の問題提起を契機にして、Stockmayer[15] は Scatchard の浸透圧平衡 (図 2) の問題にもどり、外相の化学ポテン

\*<sup>5</sup> 高分子濃度は重量濃度  $c$  を用いている。

\*<sup>6</sup> ERDM では  $\alpha$  と書かれている。

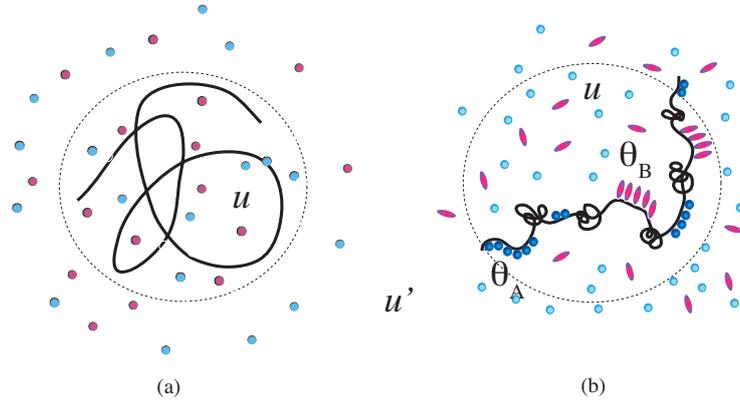


Fig.3 混合溶媒の単一鎖コンホメーション. (a) 選択吸収の2相モデル. 混合溶媒中の高分子鎖の拡がり. SB成分の体積分率で表した内相の溶媒組成を  $u$ , 外相のそれを  $u'$  とする. 高分子による選択吸収により  $u - u'$  は0と異なる.  $u > u'$  の場合をSBの正過剰,  $u < u'$  の場合を負過剰という. (b) 選択吸収の3相モデル. 溶媒が高分子に直接吸着する場合には「選択吸着」とよぶことにする. 内相では並進運動が自由な溶媒分子 (space binding) と, 鎖に吸着した分子 (site binding) (第3相と考える) とが存在する. 前者の組成を  $u, u'$ , 後者の吸着量を  $\theta_A, \theta_B$  とする.

シャルが一定に保たれた高分子多成分系における濃度揺らぎの熱力学的理論を展開し, PACの物理的な意味付けを明解にした. Stockmayer理論 (S50と略称) では, 混合する成分の数に関する制限をなくするために特定成分  $i = 1$  (主溶媒) を基準成分に選び, その単位質量 (1 kg) を含む溶液の部分\*7に注目して他成分の濃度をモラリティ  $m_i$  で表し, 外相の圧力, 温度, 化学ポテンシャルを一定に保つ大正準アンサンブル\*8で  $m_i$  ( $i \neq 0$ ) の揺らぎを考察する. その結果, 散乱強度はモラリティで表したギブス行列

$$a_{i,j} \equiv \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} \right)_{p,T,m'} \quad (30)$$

の逆行列で一般的に表すことができた.

S50ではその結果をP/SA/SBの3元系に適用し, 溶液の濁度が

$$\frac{\Delta \tau}{H'V} = \frac{(\psi_2 + \lambda \psi_3)^2}{a_{2,2} - a_{2,3}^2/a_{3,3}} + \psi_2^2 \left( \frac{1}{a_{3,3}} - \frac{1}{a_{3,3}^{\circ}} \right) \quad (31)$$

となることを指摘している. ここで  $\psi_i \equiv (\partial n / \partial m_i)_{p,T,m}$  は屈折率  $n$  の濃度微係数,  $a_{3,3}^{\circ}$  は外相 (高分子が存在しない溶媒のみの混合系) の  $a_{3,3}$

\*7 当然ながらその体積は変化する.

\*8 原著では修正大正準アンサンブル (modified grandcanonical ensemble) と呼んでいる.

成分ある. 第1項がERDMに対応している

$$\lambda(m_2, m_3) = -\frac{a_{3,2}}{a_{3,3}} = \left( \frac{\partial m_3}{\partial m_2} \right)_{p,T,\mu_2} \quad (32)$$

である. ( $H'$  は装置固有の定数.)

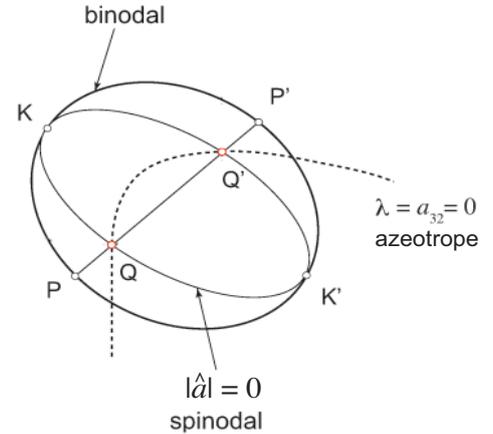


Fig.4 3元相図上でのスピノダル線 (細線), 共存 (バイノダル) 線 (太線), 連結線 (PP'), アゼオトロップ線 (点線), プレート点 (K, K') の位置関係.

式 (31) の第1項の分母が0となるところで溶液の揺らぎが無限大となり濁度が発散するが, その条件

$$a_{2,2}a_{3,3} - a_{2,3}^2 = 0 \quad (33)$$

は溶液が安定に存在できる限界である**スピノダル条件** (spinodal condition) に対応していることに注意

する。スピノダル条件を温度について解くと、スピノダル温度  $T_s$  が濃度の関数として  $T_s = T_s(\phi, u)$  のように求まり、これを等温三角相図上で表示するとスピノダル線を描くことができる。さらに、高分子濃度を一定に保ちつつ溶媒組成を変化させたときにスピノダル温度が極値（極大、極小のいずれも可能性あり）をとる条件は、スピノダル条件に加えて極値条件

$$\frac{d}{du}(a_{2,2}a_{3,3} - a_{2,3}^2) = 0 \quad (34)$$

を満たす。このような点を**曇点極値点** (cloud point extremum) とよぶことにする\*<sup>9</sup>。各高分子濃度に対応する曇点極値点を等温三角相図に射影して得られる線は**曇点極値線** (cloud point extremum line) とよぶ。高分子濃度を一定値に保っているの、曇点極値線は臨界点を結んだプレート線とは異なっている。

一方、PAC のゼロ点は条件

$$a_{3,2} = 0 \quad (35)$$

であるが、この点では内相と外相の溶媒組成が等しくなり、高分子の存在による組成変化がみかけ上消失する。これは混合溶液が結晶化の際に同一組成の混晶を形成するアゼオトロープとよばれる特殊な組成と類似した現象なので、そのアナロジーにより選択吸収における**アゼオトロープ点** (azeotropic point) とよぶことにする。アゼオトロープ点は一般に曇点極値点とは異なる位置に現れる\*<sup>10</sup>。

PAC を具体的な溶液で計算する場合には溶液のモデルが必要であるが、高分子溶液では溶質と溶媒の分子体積の大きな相違を考慮するため、慣例的に濃度は体積分率で表されてきた。そこで、S50 の結果にモラリティから体積分率に変換する公式 (6) を適用して得られた、体積分率で表したギブス行列要素を記しておこう：

$$a_{1,2} = \frac{n_2}{\Omega} [(1 - \phi_2)\mu_{1,2} - \phi_3\mu_{1,3}] \quad (36a)$$

$$a_{1,3} = \frac{n_3}{\Omega} [(1 - \phi_3)\mu_{1,3} - \phi_2\mu_{1,2}] \quad (36b)$$

$$a_{3,2} = \frac{n_2}{\Omega} [(1 - \phi_2)\mu_{3,2} - \phi_3\mu_{3,3}] \quad (36c)$$

$$a_{3,3} = \frac{n_3}{\Omega} [(1 - \phi_3)\mu_{3,3} - \phi_2\mu_{3,2}] \quad (36d)$$

ここで、

$$\mu_{i,j} \equiv \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \phi_j} \right)_{p,T,\phi'} \quad (37)$$

\*<sup>9</sup> UCST では極大、LCST では極小となる。

\*<sup>10</sup> 両者が一致するものと混同している文献もあるので注意。

は体積分率ギブス行列要素である。PAC を体積分率ギブス行列要素で表すと、(32) より

$$\lambda(\phi, u) = \left( \frac{n_2}{n_3} \right) \frac{\phi_3\mu_{3,3} - (1 - \phi_2)\mu_{3,2}}{(1 - \phi_3)\mu_{3,3} - \phi_2\mu_{3,2}} \quad (38)$$

となる。

さらにスピノダル条件は、体積分率による行列要素を使用すると

$$\mu_{2,2}\mu_{3,3} - \mu_{2,3}^2 = 0 \quad (39)$$

となるのがわかる。

ここまでは揺らぎの一般理論で、任意の多成分混合溶液で成立する結果であるが、具体的な系の PAC を求めるためには溶液のモデルが必要である。

## 4 フローリ-ハギンス高分子溶液モデルによる混合溶媒の選択吸収と相分離

### 4.1 FH 理論の PAC

本節ではフローリ-ハギンス理論 (FH 理論) を用いて、混合溶媒中の高分子の PAC を具体的に計算する。FH 理論による溶液の自由エネルギーは

$$\beta \Delta_{\text{mix}} F = \frac{\phi}{n} \ln \phi + \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + g(\{\phi\}) \quad (40)$$

である。ここで

$$g(\{\phi\}) = (\chi_A \phi_A + \chi_B \phi_B) \phi + \chi_{A,B} \phi_A \phi_B \quad (41)$$

は混合エンタルピーの部分をもとめて書いた。濃度は体積分率 (2) を用いている。また、相互作用パラメータを  $\chi_{P,A} \equiv \chi_A$  および  $\chi_{P,B} \equiv \chi_B$  のように略記した。自由エネルギーを微分して化学ポテンシャルを求めると

$$\beta \Delta \mu_P = 1 + \ln \phi - n\nu + n g_P \quad (42a)$$

$$\beta \Delta \mu_A = 1 + \ln \phi_A - n_A \nu + n_A g_A \quad (42b)$$

$$\beta \Delta \mu_B = 1 + \ln \phi_B - n_B \nu + n_B g_B \quad (42c)$$

となる。ここで

$$\nu \equiv \frac{\phi}{n} + \frac{\phi_A}{n_A} + \frac{\phi_B}{n_B} \quad (43)$$

は並進運動の総自由度であり、

$$g_P = (\chi_A \phi_A + \chi_B \phi_B)(1 - \phi) - \chi_{A,B} \phi_A \phi_B \quad (44a)$$

$$g_A = [\chi_A(1 - \phi_A) - \chi_B \phi_B] \phi + \chi_{A,B}(1 - \phi_A) \phi_B \quad (44b)$$

$$g_B = [-\chi_A \phi_A + \chi_B(1 - \phi_B)] \phi + \chi_{A,B} \phi_A(1 - \phi_B) \quad (44c)$$

はエンタルピー項の寄与である。これらをさらに  $\phi$  と  $\phi_B$  で微分し、その結果を (38) に代入して PAC を求める。Gibbs 行列要素は

$$\mu_{3,2} = -\frac{1}{n} + \frac{1}{n_A} + g_{B,A} \quad (45a)$$

$$\mu_{3,3} = \frac{1}{n_B\phi_B} + \frac{1}{n_A} - \frac{1}{n_B} + g_{B,B} - g_{B,A} \quad (45b)$$

となる。ここで、

$$g_{B,A} \equiv -\chi_A(\phi - \phi_A) - (\chi_B - \chi_{A,B})(1 - \phi_B) \quad (46a)$$

$$g_{B,B} \equiv -2\chi_B\phi + (\chi_A - \chi_B - \chi_{A,B})\phi_A \quad (46b)$$

は混合エンタルピーの2階微分係数である。代入すると

$$\lambda(\phi, u) = \left(\frac{n}{n_B}\right) \frac{P(\phi, u)}{Q(\phi, u)} \quad (47)$$

となり、 $P, Q$  は

$$P \equiv \frac{1-\phi}{n} - \frac{\phi_A}{n_A} + \frac{1-\phi_B}{n_B} + g_{B,A}(1-\phi) + (g_{B,B} - g_{B,A})\phi_B \quad (48)$$

$$Q \equiv \frac{\phi}{n} + \frac{\phi_A}{n_A} + \frac{(1-\phi_B)^2}{n_B\phi_B} + g_{B,A}\phi + (g_{B,B} - g_{B,A})(1-\phi_B) \quad (49)$$

である。希薄溶液の極限では、これらの式で  $\phi \rightarrow 0$  の極限をとり

$$\lambda(0, u) = \left(\frac{nu}{n_B}\right) \frac{P'(u)}{Q'(u)} \quad (50)$$

となる。ここで

$$P'(u) \equiv \frac{1}{n(1-u)} + \frac{1}{n_B} - \frac{1}{n_A} + \chi_A - \chi_B + \chi_{A,B} - 2\chi_{A,B}u \quad (51)$$

$$Q'(u) \equiv \frac{1-u}{n_B} + \frac{u}{n_A} - 2\chi_{A,B}u(1-u) \quad (52)$$

である。

B.E.Read は同様の計算をモラリティを経ないで行い、ほぼ同一の結果を得て<sup>\*11</sup>、ベンゼン (B) / ポリスチレン (PS) / シクロヘキサン (CH) 系の解析に供している [17]。その結果と本節の結果とでは、(1) 式 (50) の前因子が  $nu(1-u)$  となっている、(2)  $P'$  中の第1項  $1/n(1-u)$  が存在しない、という相違があるが、(1) の共通因子は定義の違いのため、(2) は  $n$  が十分大きいので無視したからであろう。

<sup>\*11</sup> Read[17], 後述する Nordmeier[20] では式 (47) に  $n_B\phi_A/n$  をかけたものを  $\lambda$  としている。

## 4.2 スピノダル線とアゼオトロープ

3成分混合系の FH 理論によるスピノダル条件は、(39) から一般に

$$G(T, \{\phi\}) \equiv \sum_{i=1,2,3} n_i\phi_i - 2 \sum_{i<j} \chi_{i,j}n_in_j\phi_i\phi_j - \tilde{\chi}n_1n_2n_3\phi_1\phi_2\phi_3 = 0 \quad (53)$$

となる。ここで  $\tilde{\chi}$  は式 (7) の3元系有効相互作用である。この式を種々の高分子系に適用して得られた結果の一部が Flory のテキスト [1] や倉田 [2] に収録されている。また、共良溶媒性の混合溶媒に適用して、PMMA/H<sub>2</sub>O/2-propanol 系の相図を説明する試みもなされている [18]。共貧溶媒性の混合溶媒については上記の Wolf らの研究 [5] がある。

一方、アゼオトロープ点は、条件  $P = 0$  を  $u$  について解いて

$$u^*(\phi) = \frac{-B(\phi) \pm \sqrt{B(\phi)^2 - 4\chi_{A,B}(1-\phi)C(\phi)}}{4\chi_{A,B}(1-\phi)} \quad (54)$$

と求まる。ここで、 $\beta \equiv \chi_A - \chi_B + \chi_{A,B}$ 、 $b_0 \equiv 1/n_A - 1/n_B - \beta - 2\chi_{A,B}$  として

$$B(\phi) \equiv b_0 + 2\beta\phi \quad (55a)$$

$$C(\phi) \equiv \frac{1}{n} - \frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B(1-\phi)} + \beta - 2\chi_{A,B} \quad (55b)$$

である<sup>\*12</sup>。希薄溶液の極限 ( $\phi \rightarrow 0$ ) をとると

$$u^*(0) = [-b_0 \pm \sqrt{d_0}]/4\chi_{A,B} \quad (56)$$

となる。 $d_0 \equiv (1/n_A - 1/n_B - \beta)^2 - 8\chi_{A,B}/n$  である。

A.Dondos ら [19] は B/PS/MeOH, ジオキサン (DX)/PMMA/CH, EtOH/ポリ 2-ビニルピリジン (P2VP)/CH 系などで固有粘性率の測定により選択吸収の効果を調べている。また、E.Nordmeier ら [20] はポリビニルピロリドン (PVPn) 水溶液に種々の共溶媒を混合して光散乱実験を行い、PAC と鎖の慣性半径を測定した [20]。後者では、アセトンやヘキサンでは共溶媒が正過剰となるが、THF では  $u$  の増加とともに負過剰から正過剰に反転することを確認した。アゼオトロープ組成は 0.3 あたりである。また、この組成で慣性半径には目立った変化がなく、滑らかに減少する (図 5)。以上の結果から、PAC には共溶媒の個性が強く反映することが判明した。

## 4.3 混合溶媒中の鎖コンホメーションとゲルの膨潤

本節では混合溶媒中での化学架橋ゲルの膨潤と、単一鎖のコンホメーション変化とを統一視点から取り扱う。図 6 のように、架橋点間の部分鎖の平

<sup>\*12</sup> 計算結果の最終確認は未完。

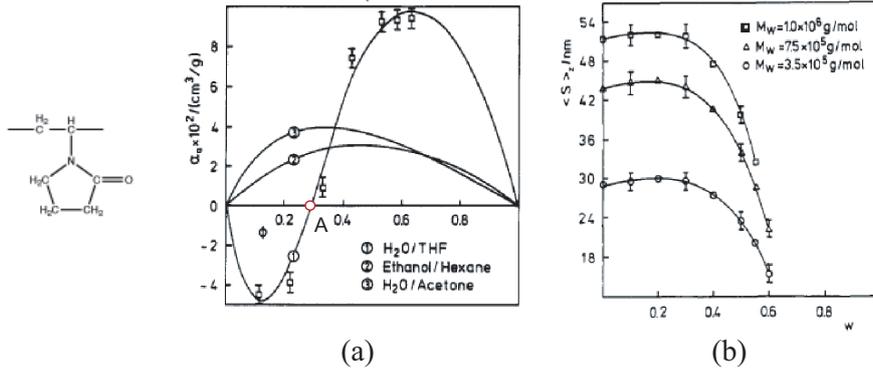


Fig.5 PVPn (左端の化学式) /H<sub>2</sub>O/SB 系の PAC (左図) と鎖の慣性半径 (右図). THF の場合にアゼオトロープ (点 A) が現れる.

均分子量が  $n$  のゲルを溶媒に浸して、張力  $f$  のもとで膨潤させる。試料中の鎖の総数を  $N$ 、試料調製時の溶媒分子数を  $N_0^*$  とすると、膨潤前の体積は  $V_0 = (N_0^* + nN)a^3 \equiv L_0^3$ 、この中のゲル高分子の体積分率は  $\phi_0 = nNa^3/V_0$  である。乾燥後に溶媒に浸す場合には、 $V_0 \equiv V_{\text{dry}} = nNa^3$  であるから  $\phi_0 = 1$  となる。

ゲルを混合溶媒に浸し、膨潤平衡に達したときの体積を  $V = (n_A N_A + n_B N_B + nN)a^3$  とするとゲルの濃度は  $\phi = V_{\text{dry}}/V = nNa^3/V$ 、ゲルの膨潤度は

$$Q \equiv V/V_0 = \phi_0/\phi \equiv \lambda_x \lambda_y \lambda_z \quad (57)$$

で定義される。張力をかけない場合にはゲルは等方的に膨潤するので、各方向の伸長度は一致して

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = (\phi_0/\phi)^{1/3} \equiv \lambda \quad (58)$$

となる。張力が  $x$  方向にかかっている場合には

$$\lambda_x = \lambda, \quad \lambda_y = \lambda_z = (\phi_0/\lambda\phi)^{1/2} \quad (59)$$

となる。

ここで、 $N = 1$  とおけば、図 3(a) に対応して、重合度が  $n$  の単鎖が溶解したときの内相 (拡がり領域) の体積が  $V = 4\pi R^3/3$ 、高分子濃度が  $\phi = na^3/V$  であると考えることができる。ゲルの膨潤も、単鎖拡がりも、高分子の占める体積が変化して濃度が自動的に定まる点が溶液とは異なることに注意しよう。

ゲルの自由エネルギーは (40) の混合部分に、膨潤による弾性エネルギーを加えて

$$\Delta F = \Delta_{\text{def}} F + \Delta_{\text{mix}} F \quad (60)$$

となる。第 1 項がネットワークの変形による弾性自由エネルギーで、ゴム弾性のアフィン網目理論を用

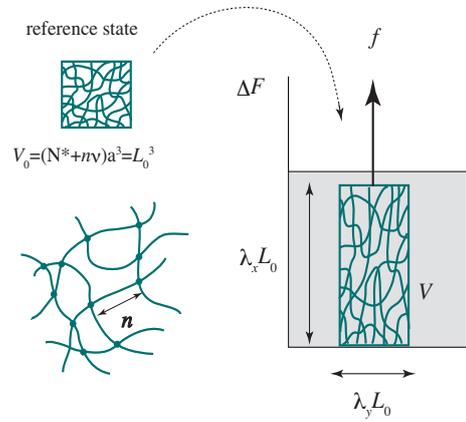


Fig.6 ゲルの膨潤実験. 架橋点間平均分子量が  $n$  のゲル (調製時の体積  $V_0$ ) を溶媒で膨潤させる。実験では、外力をかけないで等方膨潤させる場合と、張力  $f$  のもとで一軸伸長しながら膨潤させる場合がある。

いると、具体的には

$$\beta \Delta_{\text{def}} F = \frac{\nu}{2} \left[ \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 + \mu \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (61)$$

となる。ここで、 $\nu$  はネットワーク中の弾性的に有効な鎖の総数、 $\mu$  は 1 のオーダの数定数で、この項はゲルの体積変化による弾性自由エネルギーへの寄与である。定数  $\mu$  は架橋密度による。有効鎖の数  $\nu$  は鎖の総数とは一般に異なるので、ここでは有効鎖の割合を  $\eta$  として  $\nu = \eta N$  であるとしておこう。

張力をかけないで膨潤させる場合には、変形の自

由エネルギーは (58) から

$$\Delta_{\text{def}}F = \frac{\nu}{2}k_B T \left[ 3 \left( \frac{\phi_0}{\phi} \right)^{2/3} - 3 + \mu \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (62)$$

張力下での膨潤では, (59) から

$$\Delta_{\text{def}}F = \frac{\nu}{2}k_B T \left[ \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \left( \frac{\phi_0}{\phi} \right)^{2/3} - 3 + \mu \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (63)$$

となる.

以下の混合溶媒の問題では, 張力効果を考えないで等方膨潤に限ることとする. 総自由エネルギーを微分して化学ポテンシャルを求めると, 内外相にわたって可動な SA, SB 成分について

$$\Delta\mu_A(\phi, u) = \Delta_{\text{def}}\mu(\phi, u) + \Delta_{\text{mix}}\mu_A(\phi, u) \quad (64a)$$

$$\Delta\mu_B(\phi, u) = \Delta_{\text{def}}\mu(\phi, u) + \Delta_{\text{mix}}\mu_B(\phi, u) \quad (64b)$$

となる. ここで,

$$\Delta_{\text{def}}\mu(\phi, u) = \left\{ \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-2/3} - \frac{\mu}{2} \right\} \frac{\phi}{n} \quad (65)$$

は変形による部分,  $\Delta_{\text{mix}}\mu_\alpha$  は混合による部分, すなわち (27b,c) において高分子の寄与を除いて  $\nu = \phi_A/n_A + \phi_B/n_B$  としたものである. 膨潤平衡状態は可動成分の化学ポテンシャルが内相と外相で等しくなる条件

$$\Delta\mu_A(\phi, u) = \Delta\mu_A(u') \quad (66a)$$

$$\Delta\mu_B(\phi, u) = \Delta\mu_B(u') \quad (66b)$$

で実現され, 与えられた外相の  $u'$  値に対してこれらの連立方程式を解いて内相の  $\phi, u$  を求めると,  $\phi$  よりゲルの膨潤度や単一鎖の拡がり体積が求まる. また,  $u$  より内相の組成, 選択吸収の過剰量  $\Delta u = u - u'$  が求まる.

A.R.Shultz らは, このプログラムに沿って単一鎖の拡がり半径  $R$  を計算し [21], B/PS/CH 系の固有粘度データを解析することで溶媒過剰量  $\Delta u$  が高分子の PAC  $\lambda(0, u')$  に比例することを示したが, その計算には混乱がみられ, 必ずしも分かり易いとは言えない. ゲルの膨潤については Y.Hirokawa ら [22] が水/DMSO 混合溶媒中の  $N$ -ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) ゲルが溶媒組成の変化にともなって膨潤-収縮-膨潤の再帰体積相転移をしめすことを実験的に確認したが, これは溶媒の選択吸収によるものと考えられる\*13. しかしながら, 上記の考え方を適用して, 適切な  $\chi$ -パラメータを用いて選択吸収の計算を最後まで実行した研究は残念ながら未だ報告されていない.

\*13 水溶液系特有の高温凝縮 (LCST) 型逆転移であり, 昇温による脱水和 (鎖に水素結合した水分子が脱離すること) によると考えられる. この問題については次稿 Part II の「選択吸着」で詳細を検討する.

## 5 まとめ

混合溶媒系における高分子の選択吸収効果について解説した. 概念の難しさ, 文献による PAC の定義の違い, 計算の複雑さ, などの理由から, これまでの研究の発展過程で多くの混乱がみられた. 本稿では, Stockmayer の PAC の定義を一貫して用い, 混合溶媒の浸透圧, 溶液の濃度揺らぎと光散乱強度, 相分離, 単一鎖のコンホメーション変化, ゲルの体積相転移の諸現象に概念を適用することで混合溶媒の特異性の理解を試みた. また, FH 高分子溶液モデルを用いて具体的に PAC とスピノダル線を計算することで, 選択吸収が相分離に及ぼす効果, 両者の関係などを調べた. さらに共溶媒の個性に依存して, PAC にゼロ点 (アゼオトロップ) が出現することをみた. しかし, 混合溶媒中の物理ゲル形成については, 実験では  $\chi$ -パラメータとゲル形成能が密接に関係していることが報告されているが, 系統的な理論計算はなされていないようで, 今後の課題である.

これまで度々ふれたように, 溶媒分子が高分子鎖に吸着するような強い相互作用のある場合には FH モデルの守備範囲を超えるので, 改めて理論スキームを考え直す必要がある. 主溶媒が水である高分子水溶液はこれに該当する重要な例であり, 水と選択吸着の関係を検討する必要があるが, その詳細は次稿で調べることにする.

- 
- [1] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry* Chap.XII, Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
  - [2] 倉田道夫 「高分子工業化学 III」 近代工業化学 18, 朝倉書店 1975 p.103.
  - [3] Scott, R. L. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 268.
  - [4] Tompa, H. *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46, 970.
  - [5] Wolf, B. A.; Willms, M. M. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2265.
  - [6] Fernandez-Pierola, I.; Horta, A. *Polymer Bulletin* **1980**, 3, 273.
  - [7] Nandi, A. K.; Sen, U. K.; Bhattacharyya, S. N.; Mandel, B. M. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 283.
  - [8] de Gennes, P. G. *J. Phys. Lett.* **1976**, 37, L59.
  - [9] Brochard, F.; de Gennes, P. G. *Ferroelectrics* **1980**, 30, 33.
  - [10] Dondos, A.; Izumi, Y. *Makromol. Chim.* **1980**, 181, 701.
  - [11] Donnan, F. G. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 80.
  - [12] Scatchard *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2315.
  - [13] Casassa, E. F.; Eisenberg, H. *Advances in Protein Chemistry* **1964**, 19, 287.

- [14] Ewart, R. H.; Roe, C. P.; Debye, P.; McCartney, J. R. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 687.
- [15] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 58.
- [16] Timasheff, S. N. *Biochemistry* **1992**, *31*, 9857.
- [17] Read, B. E. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 382.
- [18] Cheng, L.-P.; Shaw, H.-Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 747-754.
- [19] Dondos, A.; Benoit, H. *Polym. Lett.* **1969**, *7*, 335.
- [20] Nordmeier, E.; Lechner, M. D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2529.
- [21] Shultz, A. R.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1955**, *15*, 231.
- [22] Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379.