

## 混合溶媒と選択吸着 II

理論高分子科学研究所 (ITPS) 田中文彦

内容要約： 高分子鎖への低分子の吸着現象を研究するために、吸着多項式 の概念を導入する。高分子水溶液における水和現象を、水分子の鎖への水素結合という視点から吸着多項式を使って解析し、水和の協同性が LCST 型相分離に与える影響（急激な濁度変化、平坦な曇点曲線など）を調べる。また、アルコールや有機溶媒を共溶媒とする水溶液系混合溶媒における選択吸着と共貧溶媒性との関係、曇点移動、単一鎖の再帰コイル-グロビュール転移、ゲルの再帰体積相転移などを分子論的な視点から調べ、ポリイソプロピルアクリルアミドなどの感熱性高分子に応用した結果をまとめる。

## 1 はじめに—吸着と吸着多項式

高分子水溶液では、鎖が高温で凝集する**逆転移型コイル-グロビュール転移** (iCG 転移) や、溶液が高温で相分離する**下限臨界相溶温度** (LCST) がしばしば観測される。このような逆転移現象は、低温ほど引力効果が強くなるファンデルワールス力 (vdW) にもとづく排除体積効果では説明できない。これらの現象の機構解明には、vdW 以外に水素結合による水分子の吸着や疎水性相互作用などの効果を考慮する必要がある。本稿では水溶液における高分子の水和現象に注目し、水溶液系混合溶媒における競争的な水素結合吸着と共貧溶媒性の分子論的起源との関係を議論する。

## 1.1 水和と吸着多項式

高分子の水和には、(1) 溶媒である水分子と高分子との**直接水素結合**、(2) 水分子間の水素結合ネットワークが高分子の存在により再編成されるために生じる「かご構造」(**疎水性水和**)、(3) 鎖上の電荷による水分子の分極 (**イオン水和**) などが考えられる。ここで扱うのはもっとも簡単な直接水素結合、すなわち、水分子の高分子鎖への吸着現象である。

まず、純水中におかれた 1 本の高分子鎖への水分子の吸着現象を調べよう\*1。一般に吸着現象は吸着体や吸着分子にかかわらず、大正準分配関数を用いると便利である。鎖 (吸着体) への水分子 (吸着分

子) の吸着の場合には、大正準分配関数は

$$\Xi(\lambda, T) \equiv \sum_{m=0}^n \lambda^m Z(m, T) \quad (1)$$

で定義される。ここで和の上限  $n$  は鎖上に存在する水素結合サイトの総数で、以下では各モノマーが 1 個のサイトを有していると仮定するので高分子の重合度に等しい。また、 $Z(m, T)$  は水分子が  $m$  個吸着した状態の正準分配関数、 $\lambda$  は水分子の**活動度**である。このように大正準分配関数は、吸着分子の活動度  $\lambda$  を独立変数とする多項式になるので、**吸着多項式** (binding polynomial) [1-5] とよばれる。定義からモノマーあたりの平均吸着量  $\theta \equiv \langle m \rangle / n$  は、吸着多項式の微分

$$\theta = \frac{\lambda}{n} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi(\lambda, T) = \frac{\partial \ln \Xi(\lambda, T)}{n \partial \ln \lambda} \quad (2)$$

を行うことで求まる。

まず、最も簡単な**ランダム吸着**を考える。水分子は  $n$  個の結合サイトの中の任意のサイトに吸着できると仮定するので

$$Z(m, T) = \frac{n!}{(n-m)!m!} s(T)^m \quad (3)$$

となる。ここで  $s(T) \equiv \exp(-\beta\epsilon)$  はボルツマン因子、 $\epsilon (< 0)$  は吸着エネルギーである。この場合には吸着多項式の  $m$  に関する和は簡単に実行でき

$$\Xi(\lambda, T) = \sum_{m=0}^n \frac{n!}{(n-m)!m!} z(T)^m = (1+z)^n \quad (4)$$

となる。ここで  $z \equiv \lambda s(T)$  は吸着強度  $s$  をくりこんだ活動度である。吸着量は

$$\theta = \frac{z}{1+z} \quad (5)$$

\*1 以下の説明は水分子にかぎらず一般的に成立する内容であるが、本稿の目的が水溶液系の混合溶媒を研究することであるので、このような用語の使用法にしておく。

となる。この結果は**ラングミュアの吸着等温式**とよばれる。活動度  $\lambda$  は吸着分子の濃度  $c$  に比例するので、等温吸着式は

$$\theta = \frac{K(T)c}{1 + K(T)c} \quad (6)$$

の形に書かれることが多い。  $K(T)$  は吸着平衡の定数 (温度だけの関数) で**ラングミュア定数**とよばれる。

## 1.2 吸着分子間の相互作用と協同水和

次に、鎖上で隣接する吸着分子間の相互作用の効果を考察しよう。相互作用が引力的に働く場合には、吸着した分子の隣接サイトに吸着がおこりやすくなるので、連鎖状の列が形成される (**正の協同吸着**)。水素結合による低分子の吸着にはこのタイプが多く、吸着領域がヘリックス構造をとる場合もある。逆に斥力的に働く場合には、吸着分子は互いにできるだけ空間的に遠ざかろうとし、分散した分布となる (**負の協同吸着**)。同種電荷をもつイオンの吸着はこの場合に該当し、吸着イオンが鎖上で特異な分布構造を形成する。以下では正の協同吸着の問題に説明を限る。

協同水和では吸着水分子 (束縛水) の連鎖が形成されるので、これを特徴づけるために、  $j_\zeta$  を連鎖長  $\zeta (= 1, 2, 3, \dots, n)$  の吸着した水和水列の数とする。このような列の分布を総数  $n$  の吸着サイトから選出する異なる方法の数は

$$\omega(\mathbf{j}) = \frac{(n - \sum \zeta j_\zeta)!}{(\prod j_\zeta!)(n - \sum \zeta j_\zeta - \sum j_\zeta)!} \quad (7)$$

である\*2。鎖への水素結合のエネルギーを  $\epsilon (< 0)$ 、隣接結合水間の相互作用エネルギーを  $\Delta\epsilon (< 0)$  とすると、連鎖長  $\zeta$  の水和水列に対しては結合エネルギーが  $\zeta$  個、相互作用エネルギーが  $\zeta - 1$  個存在するので、ボルツマンの統計重率

$$\eta_\zeta = \sigma s(T)^\zeta \quad (8)$$

が割り当てられることになる。ここで、  $s \equiv \exp[-\beta(\epsilon + \Delta\epsilon)]$  は相互作用を繰り込んだ結合 (会合) 定数、  $\sigma \equiv \exp(\beta\Delta\epsilon)$  は空サイトと水和水サイトの境界に付随したパラメータで**協同性パラメータ**

\*2 仮に各ヘリックス連鎖を一つのモノマーに縮約した状態を仮想的に考えると、ヘリックスの選出方法は、モノマー総数  $n' = n - \sum \zeta j_\zeta$  の中から  $\sum j_\zeta$  のサイトを選出する方法の数になるので  $n'! / (\sum j_\zeta!)(n' - \sum j_\zeta)!$  である。(隣接するヘリックスを識別するために、ヘリックス間には少なくとも1個のランダムコイル状モノマーが存在するとした。)しかし、同じ長さのヘリックスは識別できないので因子  $(\sum j_\zeta)! / (\prod j_\zeta!)$  をかけて補正をし、(7)を得る。

(cooperativity parameter) とよばれる。もし  $\Delta\epsilon$  が大きな負値で  $\sigma$  が小さな値をとれば、最初の水和水を結合する確率 (核生成確率) が低く、水素結合をスタートさせるために局所的な配位を調節するエネルギー的なペナルティが大きいことを意味する\*3。水和水列に対する以上の統計重率を用いると、完全非水和水状態を基準にした正準分配関数は

$$Z(\{\mathbf{j}\}, T) = \sum_{\mathbf{j}} \omega(\mathbf{j}) \prod_{\zeta} (\eta_\zeta)^{j_\zeta} \quad (9)$$

となる。  $\{\mathbf{j}\}$  の和は吸着分子の総数を一定に保つ条件下でとる。これから大正準分配関数は

$$\Xi(\lambda, T) = \sum_{\mathbf{j}} \omega(\mathbf{j}) \prod_{\zeta} (\eta_\zeta \lambda^\zeta)^{j_\zeta} \quad (10)$$

となり、式 (4) に対応したものが得られる。  $\{\mathbf{j}\}$  の和に制限はない。以下では活動度  $\lambda$  は式 (8) において因子  $s(T)$  に含ませておく。

ここであらゆる分布  $\{\mathbf{j}\}$  に関する和を遂行するのは困難なので、そのかわりにヘリックスの最確分布で  $\Xi(\lambda, T)$  を近似評価する。最確分布は式 (10) の右辺の最大項の条件、すなわち

$$\frac{\partial}{\partial j_\zeta} \left[ \ln \omega(\mathbf{j}) + \sum_{\zeta} j_\zeta \ln (\eta_\zeta \lambda^\zeta) \right] = 0 \quad (11)$$

で求めることができる。因子  $\ln \omega(\mathbf{j})$  に対してスターリング近似式を用いると、簡単な計算で最確分布は

$$\frac{j_\zeta}{n} = (1 - \theta - \nu) \eta_\zeta z^\zeta \quad (12)$$

となることがわかる。ここで

$$\theta \equiv \frac{1}{n} \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_\zeta \quad (13)$$

は水和水率 (水和水で占拠されている水和水サイトの割合) を表し、

$$\nu \equiv \frac{1}{n} \sum_{\zeta=1}^n j_\zeta \quad (14)$$

は鎖上に存在する水和水列の総数を表す。また、パラメータ  $z$  は

$$z \equiv 1 - \frac{\nu}{1 - \theta} \quad (15)$$

で定義されている\*4。

\*3 エントロピー部分を含めて  $\Delta\epsilon$  を自由エネルギーと考える場合が多い。

\*4 ランダム水和で現れた  $z$  と混同しないこと

分布 (12) をこれらの定義に代入すると、 $\theta$  と  $\nu$  が

$$\theta = \frac{zV_1(z)}{1+zV_1(z)} \quad (16a)$$

$$\nu = \frac{zV_0(z)}{1+zV_1(z)} \quad (16b)$$

となることが分かる。ここで関数  $V_k(x)$  は、冪級数

$$V_0(x) \equiv \sum_{\zeta=1}^n \eta_{\zeta} x^{\zeta}, \quad V_1(x) \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta \eta_{\zeta} x^{\zeta} \quad (17)$$

で定義されている。この結果を定義 (15) に代入すると、パラメータ  $z$  は方程式

$$\frac{z}{1-z} V_0(z) = 1 \quad (18)$$

を満たす解でなければならないことがわかる。

同様に (12) をもとの分配関数 (10) に代入すると、

$$\Xi(z, T) = z^{-n} \quad (19)$$

となる。吸着多項式の対数

$$\Delta_{\text{bind}} G \equiv -k_B T \ln \Xi \quad (20)$$

は溶媒置換によるバイオポリマーの変性の研究で J.Wyman によって導入され、**バインディングポテンシャル**とよばれる [2]。今の場合、バインディングポテンシャルは

$$\Delta_{\text{bind}} G = nk_B T \ln z. \quad (21)$$

となり、 $z$  は統計力学で転送行列とよばれる行列<sup>\*5</sup>の最大固有値の逆数であることが分かる。

重率  $\eta_{\zeta}$  に関する式 (8) を代入すると、 $V_k(z)$  は協同性パラメータに比例し

$$V_0(z) = \sigma sz w_0(sz), \quad V_1(z) = \sigma sz w_1(sz) \quad (22)$$

となる。ここで関数  $w_0(x)$  と  $w_1(x)$  は単純なべき級数

$$w_0(x) \equiv \sum_{\zeta=1}^n x^{\zeta-1}, \quad w_1(x) \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta x^{\zeta-1} \quad (23)$$

である。

もし  $n$  が大きく、関数  $w_k(x)$  の定義中の和に関する上限  $n$  を  $\infty$  にしてよければ、式 (18) は B.H.Zimm と J.K.Bragg [6] によって調べられた方程式

$$(z-1)(sz-1) - \sigma sz^2 = 0 \quad (24)$$

<sup>\*5</sup> 基本ユニットが1次元的に並んだ鎖において、隣接するユニットの状態間の関係を表す行列のこと。

(ZB 方程式と略記) と同値である<sup>\*6</sup>。しかし、上記の分配関数の方法では和の上限が有限値  $n$  に制限されているので、方程式 (18) の解  $z$  は鎖の分子量に依存し、水和度の分子量依存性を調べる事が出来る利点がある。

このようにして、単鎖問題については、水和度、連鎖長、連鎖数などの興味深い量を、与えられた協同性パラメータのもとに算出することができる。逆に、実測から協同性の度合いを推測することも可能である。

### 1.3 2種分子間の競争的吸着

次に、吸着する溶媒分子が SA, SB の2種類存在して、限られた数  $n$  の吸着サイトを奪い合う場合を考えよう (**競争吸着**)。ランダム吸着の場合には [7]、単純に1成分が増えるだけで、大分配関数は式 (4) を拡張して

$$\Xi(z_A, z_B) = (1 + z_A + z_B)^n \quad (25)$$

これを対数微分して

$$\theta_{\alpha}(z_A, z_B) = \frac{z_{\alpha}}{1 + z_A + z_B} \quad (\alpha = A, B) \quad (26)$$

溶媒の体積分率 (組成)  $\phi_{\alpha}$  を用いると

$$\theta_{\alpha}(z_A, z_B) = \frac{\lambda_{\alpha} \phi_{\alpha}}{1 + \lambda_A \phi_A + \lambda_B \phi_B} \quad (\alpha = A, B) \quad (27)$$

となる。 $\lambda_{\alpha}(T)$  は  $\alpha$  分子の水素結合定数である。溶媒組成の変化に比例して、吸着量も単調に変化し、単に吸着分子が置換されるだけである。

これとは対照的に、吸着が協同的である場合には、連鎖列が相互に衝突して吸着サイトをめぐって競合し、吸着量は単調な振る舞いではなくなる [8]。鎖上におけるそれぞれの吸着分子連鎖の重率は

$$\eta_{\zeta}^{(\alpha)} = \sigma_{\alpha} s_{\alpha}(T)^{\zeta}, \quad \alpha = A, B \quad (28)$$

空サイトの分布を  $i_{\zeta}$ 、重率を  $\lambda_{\zeta}$  としておくと<sup>\*7</sup>このような連鎖列を  $n$  個の吸着サイト上に配置させる方法の数は、 $\{\mathbf{i}\}$  を空サイトの分布として

$$\omega(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = \frac{(\sum i_{\zeta})! (\sum j_{\zeta}^{(A)})! (\sum j_{\zeta}^{(B)})!}{\prod (i_{\zeta}! j_{\zeta}^{(A)}! j_{\zeta}^{(B)}!)} \quad (29)$$

であるから、正準分配関数は

$$Q(n^{(A)}, n^{(B)}) = \sum_{\mathbf{j}} \omega(\mathbf{i}, \mathbf{j}) \prod_{\zeta} \lambda_{\zeta}^{i_{\zeta}} \times [\eta_{\zeta}^{(A)}]^{j_{\zeta}^{(A)}} [\eta_{\zeta}^{(B)}]^{j_{\zeta}^{(B)}} \quad (30)$$

<sup>\*6</sup> 解  $z$  は2個ある ZB 方程式の解の中の大きい方 (最大固有値  $\lambda_0$ ) の逆数である。

<sup>\*7</sup> 活動度  $\lambda_A, \lambda_B$  と混同しないこと。

となる。{j} の和は  $n^{(\alpha)} \equiv \sum_{\zeta \geq 1} \zeta j_{\zeta}^{(\alpha)}$  を一定値に保つ条件下でとる。大正準分配関数は

$$\Xi_n(\{\lambda\}, t) \equiv \sum_{n^{(A)}, n^{(B)}=0}^n \lambda_A^{n^{(A)}} \lambda_B^{n^{(B)}} Q(n^{(A)}, n^{(B)}) \quad (31)$$

これを条件

$$\sum_{\zeta} i_{\zeta} = \sum_{\zeta} (j_{\zeta}^{(A)} + j_{\zeta}^{(B)}) \quad (32)$$

と

$$\sum_{\zeta} \zeta (i_{\zeta} + j_{\zeta}^{(A)} + j_{\zeta}^{(B)}) = n \quad (33)$$

のもとに最大にする最確分布は、

$$j_{\zeta}^{(A)}/n = (1 - \theta) \eta_{\zeta}^{(A)} t (z_A t)^{\zeta}, \quad (34a)$$

$$j_{\zeta}^{(B)}/n = (1 - \theta) \eta_{\zeta}^{(B)} t (z_B t)^{\zeta} \quad (34b)$$

となる。ここで

$$\theta^{(\alpha)} \equiv \sum_{\zeta \geq 1} \zeta j_{\zeta}^{(\alpha)} / n \quad (35)$$

で、

$$\theta = \theta^{(A)} + \theta^{(B)} \quad (36)$$

は吸着しているサイトの総数である。また、

$$\nu^{(\alpha)} \equiv \sum_{\zeta \geq 1} j_{\zeta}^{(\alpha)} / n \quad (37)$$

を連鎖列の数とすると

$$\nu = \nu^{(A)} + \nu^{(B)} \quad (38)$$

は全連鎖列の数である。前節と同様に

$$t \equiv 1 - \nu / (1 - \theta) \quad (39)$$

である。この結果を (35)(37) に代入すると

$$\theta_{\alpha} = (1 - \theta) t V_1^{(\alpha)}(q_{\alpha}) \quad (40)$$

および

$$\nu_{\alpha} = (1 - \theta) t V_0^{(\alpha)}(q_{\alpha}) \quad (41)$$

となる。ここで

$$q_{\alpha} \equiv z_{\alpha} t \quad (42)$$

$$V_k^{(\alpha)}(q_{\alpha}) = \sum_{\zeta=1}^{n_{\alpha}} \zeta^k \eta_{\zeta}^{(\alpha)} q_{\alpha}^{\zeta} \quad (k = 0, 1, 2 \dots) \quad (43)$$

である。t の定義から

$$t(q_A, q_B) = 1 / [1 + V_0^{(A)}(q_A) + V_0^{(B)}(q_B)] \quad (44)$$

$$\theta_{\alpha} = V_1^{\alpha}(q_{\alpha}) / [1 + V_{01}^{(A)}(q_A) + V_{01}^{(B)}(q_B)] \quad (45)$$

となるのがわかる。ここで

$$V_{01}^{(\alpha)}(q_{\alpha}) \equiv V_0^{(\alpha)}(q_{\alpha}) + V_1^{\alpha}(q_{\alpha}) \quad (46)$$

である。V<sub>k</sub><sup>(α)</sup> は協同性パラメータ σ<sup>(α)</sup> に比例する冪級数なので、協同性の強い場合には変数の狭い領域で急激に増大する関数になり、微小な組成変化で吸着量に大きな変化が生じるのである。

## 2 水素結合混合溶媒における選択吸着

単一の鎖に関する吸着等温式を考察したので、以下では多鎖の溶解した高分子水溶液系の混合溶媒について考える。水溶液では主溶媒である水分子の一部が高分子鎖に水素結合し、高分子鎖と相関をたもちつつ運動する現象が見られる。また、共溶媒として水素結合性のアルコールや水素結合切断性の尿素などの活性溶媒を用いることも多い。その結果、LCST 型の高温相分離現象や、共貧溶媒性、非線型の溶媒置換効果のような興味ある現象が出現し、研究者の興味を惹いている。これらの現象を説明するためには、溶媒分子と高分子鎖間の直接結合（バインディング）を取り入れた溶液モデルを考察する必要がある。

### 2.1 タンパク質の溶媒置換と選択吸着

溶媒分子のバインディングに関しては、溶媒置換によるタンパク質の変性操作に関連して古くから研究されてきた。J.A.Schellman は、溶媒置換にともなう選択吸着現象を、図 1(b) の **3 相モデル** をもとに解析し、溶媒の吸着を吸着多項式で表す方法で一般的な理論を構築した [3, 9–13]。その結果、vdW 相互作用 χ<sub>i,j</sub> を無視すると、高分子の化学ポテンシャルが吸着多項式 Ξ(m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub>) を用いて\*8

$$\beta \Delta \mu_2 = \ln m_2 - \ln \Xi(m_2, m_3) \quad (47)$$

のように表され、理想溶液の部分に相互作用の形で付加されることが示された。また、選択吸着係数は

$$\Gamma_{3,2}^{\circ} = \theta_3 - \frac{x_3}{x_1} \theta_1 \quad (48)$$

となることも指摘された。ここで、左辺は選択吸着係数（前節までの λ に対応する）で、肩付きの ° は希薄溶液の極限 (m<sub>2</sub> → 0) をとったものでタンパク質 1 分子についての係数であることを示す。また、θ は溶媒の吸着量である。本稿では以下に vdW 相互作用と水素結合とをともに取り入れた溶液モデルを

\*8 原著では Σ という記号が用いられているが、吸着分子の大正準分配関数にあたるので単一鎖の吸着に用いた記号 Ξ を用いることにする。

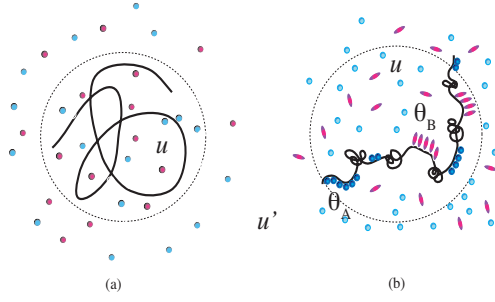


Fig.1 (再掲) 混合溶媒の単鎖コンホメーション. (a) 選択吸収の2相モデル. 混合溶媒中の高分子鎖の拡がり. SB成分の体積分率で表した内相の溶媒組成を  $u$ , 外相のそれを  $u'$  とする. 高分子による選択吸収により  $u - u'$  は0と異なる.  $u > u'$  の場合をSBの正過剰,  $u < u'$  の場合を負過剰という. (b) 選択吸収の3相モデル. 溶媒が高分子に直接吸着する場合には「選択吸着」とよぶことにする. 内相では並進運動が自由な溶媒分子 (space binding) と, 鎖に吸着した分子 (site binding) (第3相と考える) 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.

展開し<sup>\*9</sup>, 得られた結果で  $\chi_{i,j} = 0$  の極限をとると Schellman に移行することを示すので, 溶媒置換によるタンパク質の変性についてはこれ以上立ち入らないことにする.

## 2.2 水素結合性混合溶媒の吸着多項式と溶液モデル

選択吸着係数を具体的に求めるために, 混合溶媒溶液 SA/P/SB において, 水素結合により溶媒分子が高分子鎖に吸着する効果を考える (図1(b)). 具体的には PNIPAM の水溶液にメタノールなどの水素結合性共溶媒が添加された系を想定しているが, モデル自身は一般的であるので他の混合溶媒系にも適用可能である.

水素結合により鎖は SA, SB と直接結合する (site binding) ので,  $l$  個の SA と  $m$  個の SB を結合した鎖を  $(l, m)$  型の鎖とよび, このタイプの鎖が溶液中に  $N_{l,m}$  個存在するとする. 結合 SA 分子の数は  $\sum l N_{l,m}$ , 結合 SB 分子の総数は  $\sum m N_{l,m}$  なので,  $N_{fA}$  を自由 SA 分子の数,  $N_{fB}$  を自由 SB 分子の数

とすると, 分子総数は

$$N = \sum_{l,m} N_{l,m} \quad (49a)$$

$$N_A = N_{fA} + \sum_{l,m} l N_{l,m} \quad (49b)$$

$$N_B = N_{fB} + \sum_{l,m} m N_{l,m} \quad (49c)$$

であり, 格子セルの総数は

$$\Omega = \sum_{l,m} (n + n_A l + n_B m) N_{l,m} + n_A N_{fA} + n_B N_{fB} \quad (50)$$

である.

ここで注意であるが, 協同的吸着の場合には, 単に吸着分子の数  $l, m$  を指定するだけでは吸着状態を完全に記述するには情報が足りない. そこで, 各溶媒成分 SA, SB の吸着状態について連鎖長が  $\zeta$  の吸着連鎖が  $j_\zeta$  個鎖上に存在する状態 (連鎖長の数分布) を  $\mathbf{j}^\alpha = \{j_1^\alpha, j_2^\alpha, \dots\}$  ( $\alpha = A, B$ ) で導入する. これを用いて, 溶液中に存在する水素結合状態が  $\{\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B\}$  である高分子数を  $N(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B)$  と表記することにする. 吸着分子の総数は

$$l = \sum_{\mathbf{j}^A} \zeta j_\zeta^A, \quad m = \sum_{\mathbf{j}^B} \zeta j_\zeta^B \quad (51)$$

となる. 水素結合率は

$$\theta_\alpha(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B) \equiv \sum \zeta j_\zeta^\alpha / n, \quad (\alpha = A, B) \quad (52)$$

である. 水素結合状態  $(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B)$  の高分子の結合溶媒分子も含めた体積は

$$n(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B) \equiv n[1 + n_A \theta_A + n_B \theta_B] \quad (53)$$

であり, 結合溶媒分子の総数  $N_{b\alpha}$  は

$$N_{b\alpha} = \sum_{\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B} \theta_\alpha(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B) N(\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B) \quad (54)$$

となる. しかし, 記号を簡略化するため, 以下ではしばらく  $l, m$  による簡略記法を使用する. 必要であれば, 上記の置きかえを行い,  $l, m$  に関する和は  $\mathbf{j}^A, \mathbf{j}^B$  に関する (制限のない) 和に置き換える操作を行う.

溶液の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \beta \Delta F = & \sum_{l,m} N_{l,m} \ln \phi_{l,m} + N_{fA} \ln \phi_{fA} + N_{fB} \ln \phi_{fB} \\ & + \sum_{l,m} \beta \Delta A_{l,m} N_{l,m} + \Omega g(\{\phi\}) \end{aligned} \quad (55)$$

となる. ここで

$$\phi_{l,m} \equiv (n + n_A l + n_B m) N_{l,m} / \Omega \quad (56)$$

\*9 両者の間のバランスについては [13] でも議論されている.

は  $(l, m)$  鎖の体積分率,

$$\phi_{f\alpha} \equiv n_\alpha N_{f\alpha} / \Omega \quad (\alpha = A, B) \quad (57)$$

は自由溶媒の体積分率である.  $(l, m)$  型分子の数濃度は

$$\nu_{l,m} = N_{l,m} / \Omega \quad (58)$$

である. また,

$$\Delta_{l,m} \equiv \beta \Delta A_{l,m} \quad (59)$$

は, 個別の分子を結合して複合分子  $(l, m)$  を生成するときの自由エネルギーで, その具体形は水素結合の詳細による. 式 (55) 中の vdW 非結合相互作用のエネルギー  $g$  は前節で調べた FH の式と同一である\*10.

自由エネルギーを  $N_{l,m}, N_{fA}, N_{fB}$  で微分して各成分の化学ポテンシャルを求めると,  $(l, m)$  型複合分子については

$$\frac{\beta \Delta \mu_{l,m}}{n + n_A l + n_B m} = \frac{1 + \Delta_{l,m} + \ln \phi_{l,m}}{n + n_A l + n_B m} - \nu^S + g_{l,m} \quad (60)$$

自由溶媒分子については

$$\beta \Delta \mu_{fA} / n_A = (1 + \ln \phi_{fA}) / n_A - \nu^S + g_{fA} \quad (61a)$$

$$\beta \Delta \mu_{fB} / n_B = (1 + \ln \phi_{fB}) / n_B - \nu^S + g_{fB} \quad (61b)$$

となる. ここで

$$\nu^S \equiv \sum_{l,m} \nu_{l,m} + \frac{\phi_{fA}}{n_A} + \frac{\phi_{fB}}{n_B} \quad (62)$$

は並進運動の総自由度,

$$g_{fA} \equiv -g + \chi_A \phi + \chi_{AB} \phi_B \quad (63a)$$

$$g_{fB} \equiv -g + \chi_B \phi + \chi_{AB} \phi_A \quad (63b)$$

および

$$g_{l,m} \equiv \frac{n g_{0,0} + n_A l g_{fA} + n_B m g_{fB}}{n + n_A l + n_B m} \quad (64)$$

とくに

$$g_{0,0} \equiv -g + \chi_A \phi_A + \chi_B \phi_B \quad (65)$$

である.

この段階で複合分子形成に関する吸着平衡条件

$$\Delta \mu_{l,m} = \Delta \mu_{0,0} + l \Delta \mu_{fA} + m \Delta \mu_{fB} \quad (66)$$

を課すと, 複合分子の体積分率が

$$\phi_{l,m} = K_{l,m} \phi_{0,0} \phi_{fA}^l \phi_{fB}^m \quad (67)$$

のように自由分子の体積分率で表すことができる. ここで

$$K_{l,m} = \exp(l + m - \beta \Delta A_{l,m}) \quad (68)$$

は吸着平衡定数であり, 水素結合の自由エネルギーと結びついている. 未結合高分子の体積分率を  $x \equiv \phi_{0,0}$ , 自由溶媒の体積分率を  $y_\alpha \equiv \phi_{f\alpha}$  ( $\alpha = A, B$ ) とすると, 物質保存則 (49a~49c) から関係

$$\phi = n x \Xi(y_A, y_B) \quad (69a)$$

$$\phi_A = y_A + n_A \phi \theta_A(y_A, y_B) \quad (69b)$$

$$\phi_B = y_B + n_B \phi \theta_B(y_A, y_B) \quad (69c)$$

が得られる. 多項式  $\Xi(y_A, y_B)$  は

$$\Xi(y_A, y_B) \equiv \sum_{l,m} b_{l,m} y_A^l y_B^m \quad (70)$$

( $b_{l,m} \equiv K_{l,m} / (n + n_A l + n_B m)$ ) で定義された**吸着多項式**で, 自由溶媒の濃度  $y_\alpha$  の対数, すなわち活動度の関数である. これらの物質保存則を連立させ, 与えられた濃度  $\phi, \phi_A, \phi_B$  に対して未知の  $x, y_A, y_B$  について解くことにより, 任意の物理量が濃度の関数として求まるのである.

各溶媒の吸着度は平均吸着分子数を吸着サイトの総数  $n$  (繰り返し単位数  $n$  と考えている) で割った比で定義されるので, 吸着多項式を用いると

$$\theta_\alpha(y_A, y_B) \equiv \frac{1}{n} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln y_\alpha} \quad (\alpha = A, B) \quad (71)$$

で計算される. これから,  $y_\alpha$  は溶媒分子の活動度  $z_\alpha$  と見なせることが分かる.

まとめると, 化学ポテンシャルは

$$\beta \Delta \mu_{0,0} = 1 + \ln x - n \nu^S + n g_{0,0} \quad (72a)$$

$$\beta \Delta \mu_{fA} = 1 + \ln y_A - n_A \nu^S + n_A g_{fA} \quad (72b)$$

$$\beta \Delta \mu_{fB} = 1 + \ln y_B - n_B \nu^S + n_B g_{fB} \quad (72c)$$

となる. ここで

$$\nu^S = \phi / n + y_A / n_A + y_B / n_B \quad (73)$$

は並進運動の総自由度である.

第1式右辺の  $x$  に (69a) を代入すると,

$$\frac{\beta \Delta \mu_{0,0}}{n} = \frac{1 - \ln \phi / n}{n} - \frac{1}{n} \ln \Xi - \nu^S + g_{0,0} \quad (74)$$

となるので, 水素結合の効果は吸着多項式の対数を差し引いたものになるという Schellman の式 (47) に帰着する.

複合分子の分布関数 (67) をもとの自由エネルギーに代入すると, 単位セル当たりの自由エネルギーが

$$\beta \Delta F / \Omega = \mathcal{F}_{FH} + \mathcal{F}_{HB} \quad (75)$$

\*10 吸着による互いの分子間の接触状態の変化は微小であるとして, vdW 力への影響は無視している.

となることが導出される。ここで

$$\mathcal{F}_{\text{FH}} = \frac{\phi}{n} \ln \phi + \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + g(\{\phi\}) \quad (76)$$

は vdW のみの場合に関する FH 自由エネルギーで、

$$\mathcal{F}_{\text{HB}} = -\frac{\phi}{n} \ln \Xi + \frac{\phi_A}{n_A} \ln \frac{y_A}{\phi_A} + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \frac{y_B}{\phi_B} + (\theta_A + \theta_B)\phi \quad (77)$$

は水素結合の効果を表す付加項である。

### 2.3 水素結合混合溶媒系の選択吸着係数

選択吸着係数 (PAdC) やスピノダル条件は、化学ポテンシャルの濃度微分で表現されているので、まず高分子 ( $i=2$ ) と共溶媒 ( $i=3$ ) の濃度をモラリティで表したギブス行列要素  $\hat{G} = [a_{i,j}]$  を計算しよう。

上記のように、各成分の化学ポテンシャルが活動度  $y_A, y_B$  の関数として求まったので、物質保存則を使って  $y_A, y_B$  を体積分率  $\phi_i$  で表したものを代入し、 $\phi_i$  で微分することにより体積分率で表したギブス行列要素  $\mu_{i,j}$  が計算出来る。その結果を、Part I の変換公式を用いてモラリティ表示の行列要素  $a_{i,j}$  に変換し、選択吸着係数の定義に代入して具体的な結果を得る。このプロセスは単純であるが長い計算を経る必要があるので、ここでは省略し結果のみを記す\*11。結果は Part I と同様に

$$\lambda(\phi, u) = \left( \frac{n}{n_B} \right) \frac{P(\phi, u)}{Q(\phi, u)} \quad (78)$$

の形となり、 $P, Q$  は

$$P \equiv \frac{1-\phi}{n} y_A \left\{ \frac{(1-y_B)^2}{n_B} + \frac{y_A y_B}{n_A} \right\} + \left\{ \frac{n_A}{n_B} (1-y_B)^2 \Gamma_{A,A} + \frac{n_B}{n_A} y_A y_B \Gamma_{B,B} + y_A (1-y_B) (\Gamma_{A,B} + \Gamma_{B,A}) \right\} \Phi(\phi, u) + \left\{ \left( \frac{1}{n} + g_{B,A} \right) \phi + (g_{B,B} - g_{B,A}) (1-\phi) \right\} \Phi(\phi, u) \quad (79)$$

$$Q \equiv \frac{y_A (1-y_B)}{n_B} (y_B + n_B \theta_B) - \frac{y_A y_B}{n_A} (y_A + n_A \theta_A) + \left\{ \frac{n_A}{n_B} (1-y_B) (y_B + n_B \theta_B) \Gamma_{A,A} - \frac{n_B}{n_A} y_A (y_A + n_A \theta_A) \Gamma_{B,B} \right\} \phi + \left\{ y_A (y_B + n_B \theta_B) \Gamma_{A,B} - (1-y_B) (y_A + n_A \theta_A) \Gamma_{B,A} \right\} \phi + \left\{ \left( \frac{1}{n} + g_{B,A} \right) (1-\phi) + (g_{B,B} - g_{B,A}) \phi \right\} \Phi(\phi, u) \quad (80)$$

としたものになる。ここで関数  $\Phi$  は

$$\Phi(\phi, u) \equiv y_A y_B + (n_A y_B \Gamma_{A,A} + n_B y_B \Gamma_{B,B}) \phi + n_A n_B \Gamma \phi^2 \quad (81)$$

行列要素  $\Gamma_{\alpha,\beta}$  は

$$\Gamma_{\alpha,\beta} \equiv \frac{1}{n} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln y_\alpha \partial \ln y_\beta} \quad (82)$$

\*11 興味のある読者は文献 [8] を参照のこと。

で定義された吸着量の揺らぎにあたる量であり、

$$\Gamma \equiv \Gamma_{A,A} \Gamma_{B,B} - \Gamma_{A,B} \Gamma_{B,A} \quad (83)$$

はその行列式である。(  $\Gamma_{A,B} = \Gamma_{B,A}$  で対称。 ) 選択吸着には吸着量のみならず、**吸着量のゆらぎ**が影響することがわかる。次節の相分離も同様で、両者は自由エネルギーの2階微分で表されるからである。

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

$$\lambda(0, u) = \left( \frac{nu}{n_B(1-u)} \right) \frac{P'(u)}{Q'(u)} \quad (84)$$

となる。ここで

$$P'(u) \equiv \frac{1}{n(1-u)} + \frac{1}{n_B} - \frac{1}{n_A} + \frac{\theta_B}{u} - \frac{\theta_A}{1-u} + \chi_A - \chi_B + \chi_{A,B} - 2\chi_{A,B}u \quad (85)$$

$$Q'(u) \equiv \frac{1}{n_A(1-u)} + \frac{1}{n_B u} - 2\chi_{A,B} \quad (86)$$

となり、Part I の vdW 力だけの場合の Read の結果に、溶媒体積あたりの吸着量の差

$$\psi \equiv \frac{\theta_B}{u} - \frac{\theta_A}{1-u} \quad (87)$$

が付加された結果となり、排除体積効果 (vdW) と水素結合の両方を含む一般式が得られた。

さらに、水素結合のみで vdW 力が無視できる場合には

$$\lambda(0, u) = \left( \frac{nu}{n_B} \right) \frac{\theta_B/u - \theta_A/(1-u) + 1/n_B - 1/n_A}{u/n_A + (1-u)/n_B} \quad (88)$$

となり、溶媒体積が等しい  $n_A = n_B$  ものについては Schellman の式 (47) に帰着することがわかった。

### 2.4 水素結合混合溶媒系の相分離

スピノダル条件は  $|\hat{G}| = 0$  であるので、得られたギブス行列要素を用いて長い計算を行うと

$$-nn_A n_B \tilde{\chi} \phi \Phi - 2n_A n_B \chi_{AB} (\Phi + n\Psi) - 2n(\chi_A \Phi_A + \chi_B \Phi_B) + \Psi_A + \Psi_B + n(1 + n_A \theta_A + n_B \theta_B)^2 \phi = 0 \quad (89)$$

となる。  $\Phi$  は式 (81) で定義されている。その他の量は以下の通りに定義される。

$$\Psi \equiv y_B \theta_A (\phi_A - y_A) + y_A \theta_B (\phi_B - y_B) + \frac{1}{2} \phi^2 (\theta_A K_{A,B} + \theta_B K_{B,A}) + (\phi_A - y_A)(\phi_B - y_B) [\theta_A (K_{B,B} - K_{A,B}) + \theta_B (K_{A,A} - K_{B,A})] \quad (90)$$

および

$$\Psi_A \equiv n_A y_A + (\phi_A - y_A) (n_A K_{A,A} + n_B K_{A,B}) \quad (91a)$$

$$\Psi_B \equiv n_B y_B + (\phi_B - y_B) (n_B K_{B,B} + n_A K_{B,A}) \quad (91b)$$

$$\Phi_A \equiv \Psi_A \phi + (\phi_A - y_A) (\phi_B - y_B) \quad (91c)$$

$$[n_A (K_{B,A} - K_{A,A}) - n_B (K_{A,B} - K_{B,B})] \quad (91d)$$

$$\Phi_B \equiv \Psi_B \phi + (\phi_A - y_A) (\phi_B - y_B) \quad (91e)$$

$$[n_B (K_{A,B} - K_{B,B}) - n_A (K_{B,A} - K_{A,A})] \quad (91f)$$

また、 $\chi$  は Part I で現れた vdW 有効相互作用である。

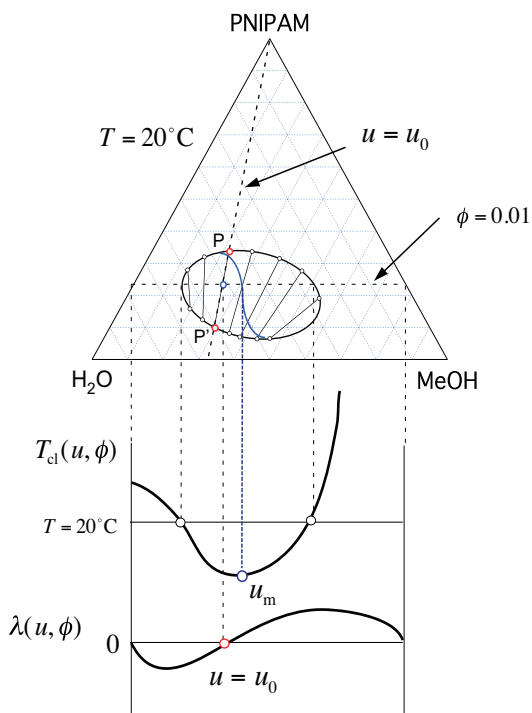


Fig.2 選択吸着が起こる共貧溶媒性水溶液の3元相図と PAdC のプロフィール. 相図は閉じたループ状の相分離領域となる. 曇点極小線 ( $u_m$  をつないだ線) は連結線と交叉する. 指定された高分子濃度に対してアゼオトロップ点  $u_0$  が出現し, 三角相図に射影すると連結線  $PP'$  上に落ちる. プレート点とアゼオトロップ点は異なる組成に出現する.

図 2 には等温三角相図 (上図) と選択吸着係数 (下図) との関係を表示してある. 相分離領域は共貧溶媒性混合溶媒特有の閉じたループ型になる. 与えられた高分子濃度に対して曇点が極小になる溶媒組成を  $u_{\min}$  とし, これを相図に射影した点を, 高分子濃度を変えて追跡した線が曇点極小線である (図の波型線). また, 選択吸着係数にアゼオトロップ (ゼロ点) が出現する場合, その溶媒組成を  $u_0$  とすると, 相図上で高分子濃度  $\phi$  一定の線 (水平線) と  $u$  一定の線との交点 (白丸印) がその射影点となり, 溶液はこの点を通る連結線  $PP'$  の 2 相に分離する.

### 3 感熱高分子の水溶液系混合溶媒

#### 3.1 PNIPAM 水溶液の共貧溶媒性と相分離領域の拡大

PEO や PNIPAM の水溶液は LCST 型の相分離曲線を有するが, 共溶媒 (メタノール, ジオキサン,

THF などの良溶媒) の混合により曇点曲線が大きく移動する. 特に感熱高分子である PNIPAM では, 協同水和により平坦な形になった LCST 曇点曲線が急激に低温シフトする [14–16]. 共溶媒として種々のアルコールを混合した場合の曇点移動 (特に初期傾斜に対応する曇点降下係数) については, 高分子とアルコールとの間に水分子をめぐって水素結合に競合が生じること (競争的水素結合) が原因であると考えられる [8]. 溶媒の組成を変えると, 鎖上に吸着する分子数も変化するが, 水素結合に協同性がある場合には吸着に競合が起こり, 選択吸着の結果バルクの混合組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大されるのである [8].

図 3(a) は PNIPAM の水/メタノール混合溶媒中の曇点曲線を異なる分子量の高分子について測定したものである. 混合系では p-w (水和), p-m (メタノール和), w-m (水-メタノール結合) の 3 種の水素結合が競合するが, 曇点の最低点のメタノール組成は高分子の分子量に依存するので, メタノールと高分子との相互作用 (p-m) が主要因であることがわかる. メタノールは良溶媒なので, 過剰領域では本来の良溶媒性を回復する.

これらの相分離挙動 (共貧溶媒性) を説明するため, 安定性の限界条件  $|\hat{G}| = 0$  よりスピノダル線をメタノールの体積分率  $u$  (モル分率  $x$ ) の関数として計算し, 実験と比較した [8]. 高分子と水との  $\chi_{p,w}$  パラメータについては純水中の PNIPAM の曇点をうまくフィットするもの [17] を用い, 高分子とメタノールとの  $\chi_{p,m}$  については可変パラメータとしてフィッティングを試みた. 水とメタノールは完全相溶  $\chi_{w,m} = 0$  とした. 相分離ループからは LCST の共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト (LCST 共貧溶媒性) がみられ, 低温領域の相分離ドームからは UCST 共貧溶媒性による急激な相分離領域の上方拡大 (UCST 共貧溶媒性) がみられた. 図 3(b) では LCST が最小になるメタノール組成を PNIPAM の分子量の逆数に対してプロットしてある. 高分子量の極限では LCST と低温側の UCST が融合し **2 重臨界点** (DCP) が出現するため, 理論曲線から乖離する. DCP の出現後は **砂時計型** の相分離領域になる.

#### 3.2 単一鎖の再帰コイル-グロビュール転移と共貧溶媒性

PNIPAM のような感熱高分子は, 昇温によりランダムコイル状態から緊密なグロビュール状態に変化する逆コイルグロビュール転移 (iCG 転移) を引



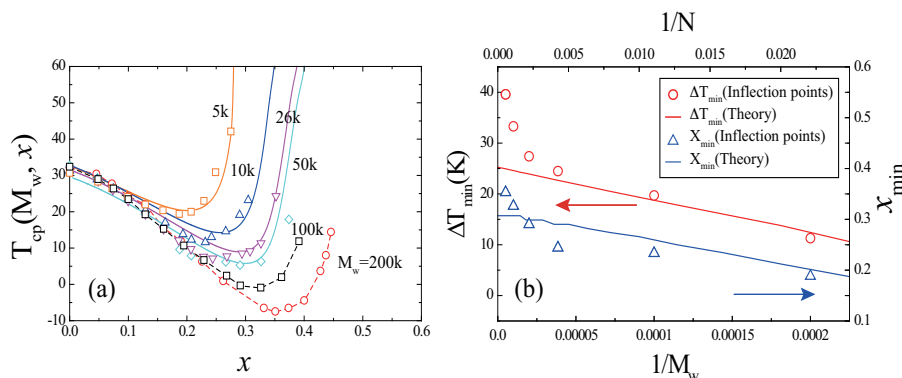


Fig.3 (a) LCST 曇点曲線をメタノールのモル分率に対してプロットし、実験（記号）と理論計算（実線）を比較したもの。高分子の濃度は一定に保つ。各曲線は異なる分子量に対応する。高分子量試料ほど相分離領域の拡大が著しい。(b) 曇点降下量  $\Delta T_{\min}$  と LCST を最小にするメタノールモル分率  $x_{\min}$  を分子量の逆数に対してプロットしたもの。DCP の出現により高分子量試料については理論（実線）と実験結果（記号）との一致は良くない。

き起こす。「感熱」という名称の由来である。これは、常温で水和水に被覆されて溶解している高分子が、昇温により脱水和することで鎖が自由水と直接接触するようになり、本来の反発性 vdW 相互作用 ( $\chi_{PA} > 1/2$ ) が表に現れて両者が分離するからである。水合に協同性があると、iCG による両末端 2 乗平均距離や慣性半径の変化が実験 [18] で測定されたような急激な変化になる。このような温度変化による iCG については詳細は別の機会に譲り、本稿では温度を一定値に保ちながら溶媒組成を変化させることによる感熱高分子のコンホメーション変化について考察する。タンパク質のようなバイオポリマーの溶媒置換による変性現象を、合成ポリマーを用いて研究することに対応する。

単鎖の性質を研究する基本的な方針は、図 1(b) に示した 3 相モデルをもとにして、内相と外相の間の溶媒の化学ポテンシャルが等しいこと（浸透圧平衡）に加えて、内相の自由溶媒と吸着溶媒が吸着・解離に関して平衡状態にあること（吸着平衡）を、各溶媒成分に課して（4 個の条件）、高分子の拡がり半径  $R$ 、内相の溶媒組成  $u$  と吸着度  $\theta_A, \theta_B$  を外相の溶媒組成  $u'$  の関数として求めることである。高分子濃度  $\phi$  は拡がり半径を用いて  $\phi = n/(4\pi R^3/3)$  で表される。

しかし、単一の平均的な拡がり半径を仮定することの方針は、協同水合に用いると正確さを欠く恐れがある。すなわち、ランダム吸着の場合には、鎖上に SA, SB がランダムに分布するので、平均化された鎖の拡がり半径を考える仮定は妥当であるが、協同性の強い吸着では鎖の一部が SA の連鎖、他の部分が SB の連鎖というような、いわば鎖上で吸着分子が相分離した状態になるので、均一平均鎖構造は仮定し難い

のである。そこで、本稿では、吸着分子の連鎖と空サイトが交互に出現するモデルを採用し、連鎖部分はランダムコイルのコンホメーション（ガウス鎖）、空サイトは直接溶媒にさらされているので凝縮したグロビュール、という交互型のコンホメーションを仮定して、上記の浸透圧平衡と吸着平衡を解析した結果 [19] を紹介する。

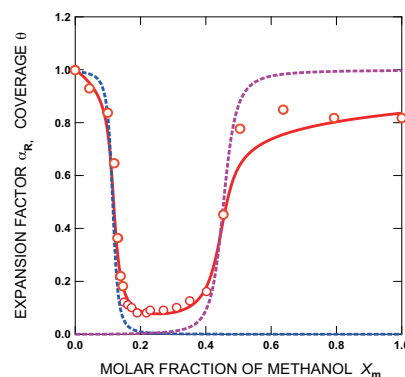


Fig.4 水/メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子（実線）と水合量（青点線）、メタノール和量（赤点線）を、外相におけるメタノールのモル分率に対してプロットし、Zhang らの実験データ [20] と比較したもの。鎖の分子量から  $n = 10^5$ 、溶媒の体積比から  $n_B/n_A = 2$  とした。

図 4 では室温における水/PNIPAM/メタノール系の水和度（破線）と平均末端間距離に関する膨張因子（実線）をメタノールのモル分率  $x_m$  に対してプロットし、理論計算 [19] と巨大分子を用いた実験結果（丸印）[20] とを比較検討してある。メタノールのモル分率が 0.15 当たりで急激に脱水和し、コイ

ルは収縮する。このとき、メタノールも結合していないので、凝集鎖はいずれの溶媒にも被覆されていない（点線）。この状態はモル分率 0.5 当たりまで続き、メタノールの水素結合による吸着が始まると、本来の良溶媒性が回復して鎖は急激にコイル状態にもどる。回復の変化も凝集に匹敵するほど急激なので、メタノールの結合にも協同性があることが推測される。それ故、実験データとのフィッティングには  $\sigma_w = 10^{-4}$  とともに、 $\sigma_m = 10^{-3}$  の小さな値を用いた。

#### 4 混合溶媒中の感熱高分子ゲルの再帰体積相転移

このような PNIPAM 鎖を化学架橋したゲルでは、通常の温度誘起体積相転移の他に共貧溶媒性にもとづく再帰体積相転移が観測される。Part I で調べた溶液の混合自由エネルギーとゲルの弾性に基づく弾性自由エネルギーに加えて、選択吸着現象の解析では溶媒分子の吸着による自由エネルギー変化  $\Delta_{\text{hyd}}F$  を考えればよい。ゲルの自由エネルギーは3つの項の和

$$\Delta F = \Delta_{\text{def}}F + \Delta_{\text{mix}}F + \Delta_{\text{hyd}}F \quad (92)$$

からなる [21]。

第1項（弾性自由エネルギー） $\Delta_{\text{def}}F$  は、高分子網目の変形による項で、Part I と同じく

$$\beta\Delta_{\text{def}}F = \frac{\nu}{2} \left[ \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 + \mu \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (93)$$

と見積もられる。ここで、 $\nu$  は弾性に有効な部分鎖の数であり、弾性に有効な鎖の割合を  $\eta$  とすると、 $\nu = \eta N$  である。対数項はゲルの体積変化による修正項でありエントロピー変化を表す。数係数  $\mu$  は1とした。以下では等方自由膨潤を扱うので、弾性自由エネルギー  $\Delta_{\text{def}}F$  は

$$\beta\Delta_{\text{def}}F = \frac{\eta N}{2} \left[ 3 \left( \frac{\phi_0}{\phi} \right)^{2/3} - 3 + \mu \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (94)$$

となる。

第2項（混合自由エネルギー） $\Delta_{\text{mix}}F$  は高分子溶液の Flory-Huggins 理論より

$$\beta\Delta_{\text{mix}}F = \Omega \left[ \frac{\phi_{fA}}{n_A} \ln \phi_{fA} + \frac{\phi_{fB}}{n_B} \ln \phi_{fB} + g(\{\phi\}) \right] \quad (95)$$

と見積もられる。ここで  $\phi_{fA}$ ,  $\phi_{fB}$  はそれぞれ、ゲル内部において高分子鎖と水素結合していない自由 SA 分子、自由 SB 分子の体積分率である。ゲルは巨大な1つの分子であること、高分子鎖との水素結合により束縛された溶媒分子は並進自由度を失うことを考慮し、混合エントロピーには自由溶媒分子のみが寄与するとした。

ゲル内部では自由溶媒 SA, SB 分子の数をそれぞれ  $N_{fA}$ ,  $N_{fB}$  とし、高分子鎖との水素結合により結合溶媒 SA, SB 分子の数をそれぞれ、 $N_{bA}$ ,  $N_{bB}$  とすると、 $N_A = N_{fA} + N_{bA}$ ,  $N_B = N_{fB} + N_{bB}$  である。溶媒 A,B の体積分率  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  はそれぞれ、 $\phi_A \equiv n_A N_A / \Omega$ ,  $\phi_B \equiv n_B N_B / \Omega$  である。溶媒分子間、部分鎖セグメント間、溶媒-部分鎖セグメント間にはそれぞれ vdW 相互作用を仮定し、 $g(\{\phi\})$  とした。第3項の  $\Delta_{\text{hyd}}F$  は水素結合の寄与であり

$$\beta\Delta_{\text{hyd}}F = \sum_{j^A, j^B} N(j^A, j^B) \left[ \beta\Delta A(j^A, j^B) + \ln \left( \frac{N(j^A, j^B)}{N} \right) \right] \quad (96)$$

と見積もった。ここで、 $\Delta A(j^A, j^B)$  は水素結合状態  $\{j^A, j^B\}$  の部分鎖を水素結合していない部分鎖  $j_0^\alpha = \{0, 0, \dots\}$  ( $\alpha = A, B$ ) から形成するのに必要な自由エネルギー変化である。 $\Delta A(j^A, j^B)$  の形式は水素結合の様式に依存する。右辺の対数項は、ゲルを構成する架橋によりトポロジカルに固定された部分鎖上への水素結合状態の配置によるエントロピー変化

$$\Delta S = k_B \ln \left[ \frac{(\sum N(j^A, j^B))!}{\prod N(j^A, j^B)!} \right] \quad (97)$$

から来る因子で、溶液では不要であったものである。

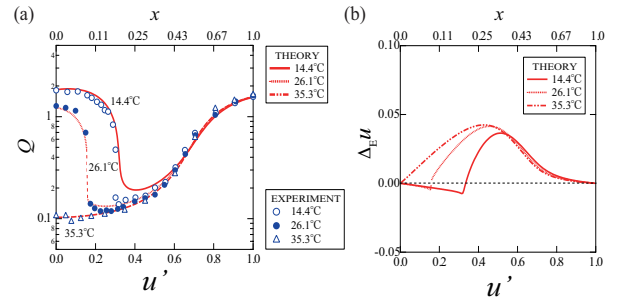


Fig.5 (a) 水/メタノール混合溶媒中の PNIPAM 架橋ゲルの膨潤曲線。膨潤度  $Q$  を外部相のメタノール体積分率  $u'$  についてプロットし、3つの温度における実験（記号）と理論計算（実線）を比較してある。メタノールの特定組成領域でゲルが凝集する再帰体積相転移が見られる。温度  $26.1^\circ\text{C}$  では不連続転移となる。(b) ゲルによるメタノールの過剰吸収量  $\Delta E_u \equiv u - u'$  の理論曲線。ゲルの凝集状態での過剰摂取が著しい。

以上の自由エネルギーを出発点とし、化学ポテンシャルを導いた後に、それらに水素結合の平衡条件と膨潤平衡条件を課し、ギブス行列要素を計算すると、選択吸着係数、ならびにスピノダル線が計算出来る。その長いプロセスは基本的に溶液の場合と同一であるので、ここでは詳細を省略する。興味のある読者は文献 [21] を参照のこと。

図 5(a) は異なる温度におけるゲルの膨潤率のメタノール組成変化に関する実験結果 (記号) と, 理論計算 (実線) を比較したものである. 温度 26.1°C では不連続転移となっている. 計算結果の再帰的な膨潤挙動とその温度依存性は実験結果と良く一致している [21]. 図 5(b) には, ゲルによるメタノールの**過剰吸収量**の計算値を示す. ゲルの凝集状態での過剰摂取が著しい\*12.

メタノール組成  $u'$  の増加によりゲル内部の自由な水分子の組成が減少すると協同的脱水和が生じ, 特に溶媒間の相溶性が良い場合には, 混合によって溶媒がゲル内部へ浸透する傾向が弱くなり, 自由水の減少により急激な脱水和が生じる. これらの結果は実験結果の傾向をよく再現しているが, メタノール分子が高分子鎖へ水素結合しないと仮定しても溶媒 SA, SB が相溶性が良い場合 ( $\chi_{AB}$  が負の値) には再帰的転移が生じる. ただし, 回復時の膨潤曲線は滑らかになる. これらは p-w 水素結合の協同性と溶媒間の相互作用パラメータ  $\chi_{AB}$  のバランスで決まる. この場合に対応すると考えられる水/DMSO 混合溶媒中においては, 溶媒の全組成範囲において DMSO の過剰吸収はほとんど観測されない. 従って, この系では, 高分子鎖に対する競合的水素結合以外の分子メカニズム, たとえば, 溶媒間の会合体形成などが重要になっている可能性がある.

## 5 まとめ

水素結合性混合溶媒中における高分子の選択吸着と相分離について, vdW 相互作用と水素結合の両方を取り入れた溶液モデルを基礎にして, 統一的な視点から議論した. これまでは, これら 2 種の異なる相互作用は個別に, 離れた研究分野で研究されてきたが, 本稿において統合できたので, 両者の拮抗により生じる現象を,  $\chi$ -パラメータ ( $\chi_{PA}, \chi_{PB}, \chi_{AB}$  の 3 個) と水素結合定数 ( $\lambda_A, \lambda_B$  の 2 個), および必要であれば協同性パラメータ ( $\sigma_A, \sigma_B$  の 2 個) をもとに詳細に調べることができるようになった. その一部を紹介したが, これで尽きているわけではなく, 混合溶媒の問題は, 物理ゲルの形成, ゴル-ゲル転移など, まだまだ多くの未解決の問題が残されている. 本稿がそれらの手がかりになれば幸いである.

\*12 使用したパラメータは  $\eta = 0.48$ ,  $\phi_0 = 0.056$ ,  $\mu = 1.0$ ,  $n = 100$ ,  $n_A = 1$ ,  $n_B = 2$ ,  $\chi_{AB} = 0.5$ ,  $\chi_{AP} = n_B \chi_{BP} = 0.5 - \psi\tau$ ,  $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ ,  $\Theta = 565$ ,  $\psi = 1.0$ ,  $\lambda_A = 0.00208$ ,  $\lambda_B = 0.0095$ ,  $\gamma_A = 3.5$ ,  $\sigma_A = 0.27$ ,  $\sigma_B = 0.4$  である.

- [1] Fowler, R.; Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*, Sec.1011. Second Impression ed.; Cambridge University Press: London, 1965.
- [2] Wyman, J. *Adv. Protein Chem.* **1964**, *19*, 223-286.
- [3] Schellman, J. A. *Biopolymers* **1975**, *14*, 999-1018.
- [4] Hill, T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Sec. 7-2,7-3. Dover Publications, Inc.: New York, 1986.
- [5] Wyman, J.; Gill, S. J., *Binding and Linkage—Functional Chemistry of Biological Macromolecules*. University Science Books: Mill Valley, 1990.
- [6] Zimm, B. H.; Bragg, J. K. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 526-535.
- [7] 上記 [4] の Sec.7.2. 7 章末の Problem 7.5 も参照.
- [8] Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Xue, N.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2978-2989.
- [9] Schellman, J. A. *Ann. Rev. Biophys. Chem.* **1987**, *16*, 115-137.
- [10] Schellman, J. A. *Biophys. Chem.* **1993**, *45*, 273-279.
- [11] Record, M. T.; Zhang, W.; Anderson, C. F. *Adv. Protein Chem.* **1998**, *51*, 281-353.
- [12] Timasheff, S. N. *Biophys. Chem.* **2002**, *101-102*, 99-111.
- [13] Schellman, J. A. *Biophys. J.* **2003**, *85*, 108-125.
- [14] Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrel, D. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 948-952.
- [15] Winnik, F. M.; Ottaviani, M. F.; Bossmann, S. H.; Garcia-Garibay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6007-6017.
- [16] Winnik, F. M.; Ottaviani, M. F.; Bossmann, S. H.; Pan, W.; Garcia-Garibay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4577-4585.
- [17] Okada, Y.; Tanaka, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4465-4471.
- [18] Fujishige, S.; Kubota, K.; Ando, I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3311-3313.
- [19] Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 028302.
- [20] Zhang, G.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1376-1380.
- [21] Kojima, H.; Tanaka, F. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3010-3020.
- [22] Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379-6380.