

## 第 2 章

# 高分子溶液

### 2.1 高分子溶液の特徴

溶液中の高分子は、内部自由度がもっとも解放された状態にあるので、折れまがり、もつれあいながら、切れないでブラウン運動をするという、活動的な特性が現れる。高分子のこのような分子的な特性が、集合体である溶液の性質にどのように反映するか見るのが本章の目的である。

高分子の分子量や形態についての知識を得るには、集合体から分子を 1 本ずつ分離して、独立な鎖として観察しなければならない。高分子は気体にはなれないので、溶媒中に溶かして分離する。このように、分子鎖の分子量やまがり易さ、広がり方などを測定する特性解析をおこなうために、希薄溶液の性質を知ることは重要である。実際、高分子の概念の確立のために、希薄溶液は歴史的な役割を果たしてきた<sup>\*1</sup>。一方、濃厚溶液は、高分子を材料として成形・加工するプロセスで重要な意味をもつ。この章では、低分子溶液と比較しながら、高分子溶液の特徴をおおまかにとらえてみよう。

本書では溶液の濃度をあらわすのに、つぎの記号を用いる：

- 重量濃度  $c[\text{g}/\text{cm}^3]$  ≡ 単位体積あたりの溶質の質量
- (モル) 数濃度  $\nu[\text{mol}/\text{cm}^3]$  ≡ 単位体積あたりの溶質の (モル) 分子数
- モル分率  $x$  ≡ 溶質のモル数 / (溶質のモル数 + 溶媒のモル数)
- 体積分率  $\phi$  ≡ 溶質の体積 / (溶質の体積 + 溶媒の体積)

[例 3.1] 高分子のモノマーの体積を  $a^3$ 、溶媒分子の体積を同じく  $a^3$  とする。溶液の全体積  $V$  の中に、溶媒分子が  $N_0$  個、重合度が  $n$  の高分子が  $N_1$  個あるとすると

$$\nu = \frac{N_1}{V}, \quad c = \frac{mnN_1}{V}, \quad x = \frac{N_1}{N_0 + N_1}, \quad \phi = \frac{nN_1}{N_0 + nN_1}$$

である。ここで、 $V = (N_0 + nN_1)a^3$ 、 $m$  はモノマーの質量である。

<sup>\*1</sup> Staudinger の高分子説は、希薄溶液の粘性の研究により確立された。

高分子溶液の特徴は、一言でいえば、

”理想溶液から大きくはずれた性質をもつ”

ということである。以下にこの事実を調べてみよう。

### 2.1.1 蒸気圧，浸透圧

#### 蒸気圧の降下

蒸気と平衡状態にある純溶媒液体では、液体分子の化学ポテンシャル  $\mu_0^\circ$  は、気体分子の化学ポテンシャル

$$\mu_0^{\circ G} = \mu_0^*(T) + RT \ln p_0^\circ$$

に等しいはずである。ここで、下付きの数字は、成分を区別するためのもので、本書では、0は溶媒、1, 2, ... は溶質をあらわすことにする。肩付きの $\circ$ は、純粋物質であることをしめす記号である。溶媒蒸気は理想気体とみなした。 $p_0^\circ$ は蒸気の圧力、 $\mu_0^*$ は温度 $T$ だけの関数で、その具体的な形は必要がないのでここでは記さない。 $R$ は気体定数である。

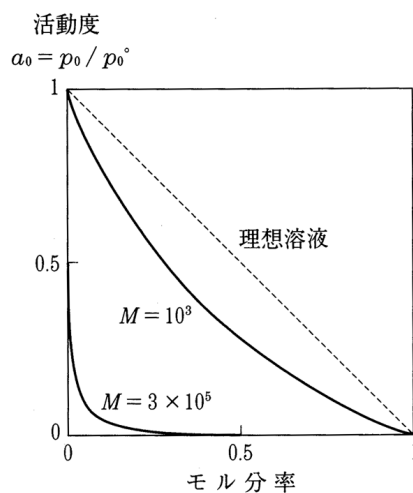


図 2.1 高分子溶液の蒸気圧降下。ゴム/ベンゼン溶液の溶媒活動度を高分子のモル分率に対してプロットしたもの。

さて、この純溶媒に高分子を溶かすと、溶媒の蒸気圧は  $p_0$  に下がる（蒸気圧降下）。したがって、純粋溶媒を基準にしたときの、化学ポテンシャルの変化  $\Delta\mu_0 \equiv \mu_0 - \mu_0^\circ$  は

$$\Delta\mu_0 = RT \ln \frac{p_0}{p_0^\circ} \quad (2.1)$$

であることがわかる。右辺の蒸気圧の比

$$p_0/p_0^\circ \equiv a_0 \quad (2.2)$$

は、溶媒分子の活動度とよばれる。実測される活動度を、高分子のモル分率にたいしてプロットすると、分子量の増大とともに理想溶液で成立する Raoult（ラウール）の法則が

はずれていくことがわかる (図 2.1). 同じモル濃度でも, 高分子の場合には蒸気圧の下がり方が急なのである. とくに, 大分子量の分子では, 蒸気圧の降下が著しい. このように, 高分子は溶媒の蒸発をおさえる働きをもつのである.

### 浸透圧

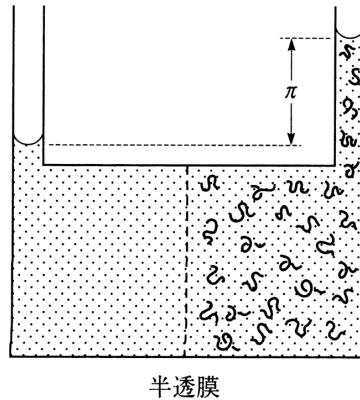


図 2.2 高分子溶液の浸透圧の概念図

溶媒分子だけを通し, 溶質分子は通さないような膜—これを, 半透膜という—でせきられた, 溶液と純溶媒のあいだの平衡状態では, 溶液の圧力が溶媒の圧力よりも大きい (図 2.2). この圧力差  $\pi$  を浸透圧という. 浸透圧は, 溶液中の高分子の分子運動による効果と考えられる. 溶媒分子は自由に往来できるので, 左右の部分で溶媒の化学ポテンシャルがつりあっている状態を表す条件  $\mu_0^\circ(T, p) = \mu_0(T, p + \pi)$  が成立しているはずである. ここに,  $p$  は大気圧である. この式を  $\pi$  についてべき展開して 1 次までとり, 関係  $(\partial\mu_0/\partial p)_T = V_0$  をもちいると

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_0}{V_0} \quad (2.3)$$

であることがわかる. ここで,  $\Delta\mu_0 \equiv \mu_0(T, p) - \mu_0^\circ(T, p)$  は, 純溶媒を基準にして測ったときの溶媒の化学ポテンシャルである. また,  $V_0$  は溶液中での溶媒のモル分子体積で, これはほぼ純溶媒のモル分子体積に等しいと考えてよい. 溶液論では, 浸透圧を重量濃度でべき展開して

$$\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots\right) \quad (2.4)$$

のようにする. 第 1 項の  $c/M$  は高分子のモル濃度であるから, この項だけが存在するときには, "浸透圧は溶質のモル濃度に比例する" という理想溶液にたいする van't Hoff (ファン・ホフ) の法則を表している. van't Hoff の法則は, 高分子 1 モルを含む溶液の体積  $V$  をもちいて

$$\pi V = RT \quad (2.5)$$

という形に書きなおすと, 理想気体に関する状態方程式で圧力が浸透圧に置きかわったものに対応していることがわかる.

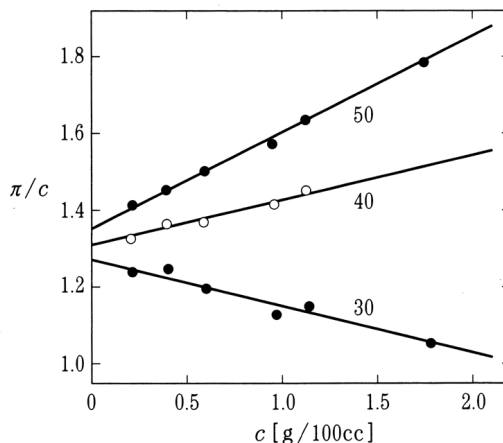


図 2.3 ポリスチレン/シクロヘキサン溶液の浸透圧．ポリスチレンの分子量は 203,000．直線のそばの数字は温度 [°C] を表す．(W.R.Krigbaum: J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 3758 より転載.)

第2項以下はこれに対する補正である．高分子では分子量  $M$  が大きいので，単位体積中の鎖の数  $c/M$  が小さくなり，補正項の効果が重要である．各項の係数  $A_m(T)$  を第  $m$  ビリアル係数という．とくに，希薄溶液では，2つの分子鎖間の相互作用の効果をあらわす第2ビリアル係数が，重要な意味をもつ．図2.3には，典型的な例であるポリスチレンのシクロヘキサン溶液の浸透圧  $\pi$  を濃度  $c$  で割った量を，濃度の関数としてプロットしてある．希薄溶液の極限  $c \rightarrow 0$  に外挿して，縦軸との交点をもとめると  $RT/M$  がわかるので，分子量  $M$  が推測できる．また，低濃度領域で直線で近似したときの傾きが  $A_2$  である．図から  $A_2$  は 40°C と 30°C の間で，符号が正から負にかわることがわかる．このように，

$$A_2(T) = 0 \quad (2.6)$$

をみだす温度を，溶液のテータ温度といい， $T = \Theta$  とする\*2．これは，高分子と溶媒の組合せにより決まる温度で，同じ高分子でも異なる溶媒中では，異なる値をとる．ポリスチレン/シクロヘキサン系では，正確には 34.5°C である．表2.1に主な高分子溶液のテータ温度をしめす．

高分子を，その慣性半径  $R$  と等しい半径をもつ剛体球とみなして，第2ビリアル係数の大きさをみつめてみよう．図2.4にしめすように，剛体球の第2ビリアル係数は，他の球が存在するために，注目する球が入ることのできない領域，すなわち排除体積にほか

\*2 本書では，分子鎖内部の相互作用だけで定義された前章の  $\theta$  とは，概念上区別している． $\Theta$  は，分子内のみならず，2つの異なる分子間の相互作用も考慮した結果きまる温度である．セグメント間の相互作用がすべて同一の排除体積パラメータ  $v$  (2.28) で表せる場合には，両者は一致する．しかし，第3ビリアル係数の摂動計算では，単純な置換 (2.36) をおこなうと， $\Theta$  温度では  $A_3 > 0$  という実験結果を説明できない．この場合，2体のクラスター積分に対応するパラメータ  $v$  の他に，3体のクラスター積分を導入する必要がある．

表 2.1 高分子溶液のテータ温度

高分子	溶媒	テータ温度 [°C]
ポリエチレン	ジフェニルエーテル	161.4
ポリスチレン	デカリン	31
	シクロヘキサン	34.5
ポリプロピレン	シクロヘキサノン	92
	イソアミルアセテート	34
ポリ塩化ビニル	ベンジルアルコール	155.4
ポリメチル・メタクリレート	2-ヘプタノン	11
	アセトニトリル	30
	2-オクタノン	52
ポリジメチルシロキサン	メチル・エチル・ケトン	20
	クロルベンゼン	68

ならない．排除体積は，半径が剛体球の直径に等しい球の体積になるので

$$A_2 = \frac{4\pi}{3}(2R)^3 \frac{1}{M^2} \quad (2.7)$$

で与えられている．ここで， $M^2$  で割ってあるのは，式(2.4)が，重量濃度で展開されているので，それを鎖の本数になおしたためである．高分子を，慣性半径に等しい半径をもつ剛体球とみなすと，前章で調べたように，良溶媒中では  $R \sim M^\nu$  である．したがって  $A_2 \sim M^{3\nu-2}$  となり，Flory の指数  $\nu = 3/5$  を代入すると， $A_2 \sim M^{-0.2}$  のようなべき乗則で分子量に依存することがわかる．実際の観測では，このべき指数は  $0.1 \sim 0.5$  くらいで， $0.2$  が得られる場合が多い．

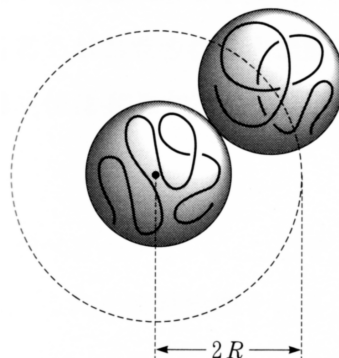


図 2.4 高分子の広がり領域を表す等価球の間の排除体積．高分子溶液の浸透圧の第 2 ビリアル係数は排除体積に比例する．

## 2.1.2 粘性

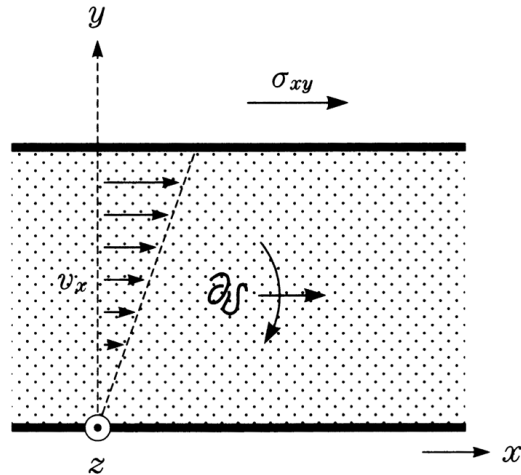


図 2.5 剪断流と粘性率．高分子は回転しながら下流に流れて行く．

液体の粘性率は、つぎのように定義される．液体を  $y$  軸に垂直な平行 2 平面のあいだに保ち、上面に単位体積あたりの大きさ  $\sigma_{xy}$  の力を  $x$  軸方向にかける．これをせん断応力という．前の添え字  $x$  は力の方向を、後の  $y$  は平面がこの軸に垂直であることをしめしている．液体は  $x$  軸方向に流れるが、下面は静止しているので、十分時間が経過して定常状態に達したときには、流速  $v_x$  は  $y$  座標に依存して、一様な速度勾配  $\dot{\gamma} \equiv \partial v_x / \partial y$  をもつ (図 2.5)．粘性率  $\eta$  はせん断応力と、速度勾配の比

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (2.8)$$

で定義される．高分子物質では、一般に  $\eta$  はせん断速度勾配  $\dot{\gamma}$  に依存するので、単に粘性率という場合には、無限小の勾配  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  での値をさす．とくに、せん断速度勾配  $\dot{\gamma}$  に対する依存性を問題にするときには、非線型定常粘性率という用語を用いる．粘性率の cgs 単位は  $\text{g/s}\cdot\text{cm}$  で poise (ポアズ) とよばれる．対応する MKS 単位は  $\text{kg/s}\cdot\text{m} = \text{Pa}$  (パスカル)  $\cdot\text{s}$  である．粘性率は、液体中でのエネルギーの散逸量と結びついている．平板の間隔を  $d$  とし、底面積  $S$  の液体部分に注目する．この部分の上面は、単位時間に  $x$ -方向に  $\dot{\gamma}d$  だけ移動するので、応力は液体に対して  $(\dot{\gamma}d)(\sigma_{xy}S)$  だけの仕事をするようになる．この仕事は、液体中で分子がすれあって生じるまさつ熱として散逸する．応力は定義から  $\sigma_{xy} = \eta\dot{\gamma}$  で与えられるので、結局、応力のする仕事量は  $(\dot{\gamma}d)(\sigma_{xy}S) = (\eta\dot{\gamma}^2)(Sd)$  となり、単位時間に単位体積中で発生する熱量が  $\eta\dot{\gamma}^2$  であることがわかる．さて、溶液の粘性率は、溶質の濃度の関数でもある．とくに、溶液中の溶質が粘性へおよぼす効果を考えるときには、溶媒の粘性率を基準にした増分

$$\eta_{sp} \equiv \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.9)$$

を調べるのがよい．ここで， $\eta$  は溶液の粘性率， $\eta_0$  は純粋溶媒の粘性率である．これを，比粘性率という．比粘性率は，希薄領域では溶液濃度に比例するので，質量濃度  $c$  で割った値  $\eta_{red} \equiv \eta_{sp}/c$  も，よく実験の解析に用いられる．これを，還元粘性率という．還元粘性率を濃度でべき展開すると，

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_2c + k_3c^2 + \dots \quad (2.10)$$

のような形に書ける．第 1 項の  $[\eta]$  を固有粘性率（あるいは極限粘度数）という．固有粘性率は濃度の逆数の次元をもち，濃度を  $[\text{g/l}]$  であらわすと，高分子では 1 のオーダーの数になる．第 2 項の係数  $k_2$  は，2 つの高分子が溶媒の運動を通じて相互に影響しあう効果—これを流体力学的相互作用という—の強さをあらわしている．流体力学的相互作用の強さを表すには，係数  $k_2$  を無次元化した数

$$k_H \equiv k_2/[\eta]^2 \quad (2.11)$$

を用いると便利である．この数は Huggins 定数とよばれ，高分子溶液では通常 0.3 ~ 0.7 くらいの値をとる．

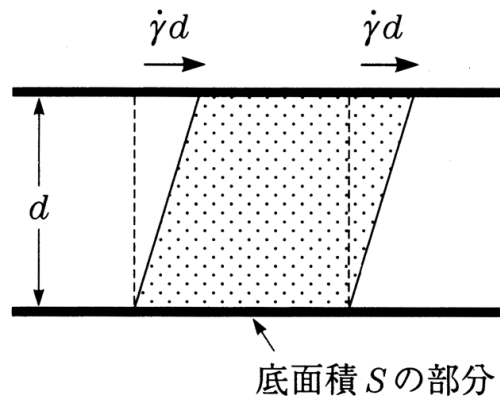


図 2.6 剪断応力が単位時間に液体の流動のためにする仕事．

高分子 1 個についての形態や分子運動を調べるには，固有粘性率をみればよいが，その分子量依存性については，経験的にべき乗則

$$[\eta] = KM^a \quad (2.12)$$

が成立することが知られている．ここで， $K$  は高分子と溶媒のくみあわせ，温度に依存する定数で Flory-Fox の定数とよばれる．指数  $a$  は，実測では 0.5 ~ 0.8 くらいの数である．このべき乗則を，Mark-Houwink の関係式という．表 2.2 に数値例をあげてある．

高分子のランダム・コイル状態と，剛体球をくらべることにより，関係 (2.12) を導こう．まず，質量  $m$ ，体積  $v$  の剛体球が溶媒に分散したサスペンションについては，つぎの展開が知られている：

$$\eta_{sp} = \frac{5}{2}\phi + \kappa_2\phi^2 + \dots \quad (2.13)$$

表 2.2 固有粘性率と分子量との関係

高分子	溶媒	温度 [°C]	$K \times 10^3$ [ml/g]	$a$
ポリスチレン	シクロヘキサン	34.5	84.6	0.50
	ブタノン	25	39	0.58
(シス) ポリブタジエン	ベンゼン	30	33.7	0.72
ポリエチルアクリレート	アセトン	25	51	0.59
ポリメチルメタクリレート	アセトン	20	5.5	0.73
ポリビニルアセテート	ベンゼン	30	22	0.65
ポリテトラヒドロフラン	トルエン	28	25.1	0.78

ここで、 $\phi$  は溶質である球の体積分率である。係数  $5/2$  は Einstein がもとめた (1906)。係数  $\kappa_2$  については厳密な計算は困難であるが、近似法により 7.6 位であることが導かれている。  $\phi = vc/m$  の関係に注意して、この展開と式 (3.11) を比べると、 $[\eta] = 5v/2m$  となり、固有粘性率は球の密度  $m/v$  (これは一定値をもつ) だけに依存して、その質量 (分子量) にはよらないことがわかる。すなわち、 $a = 0$  である。

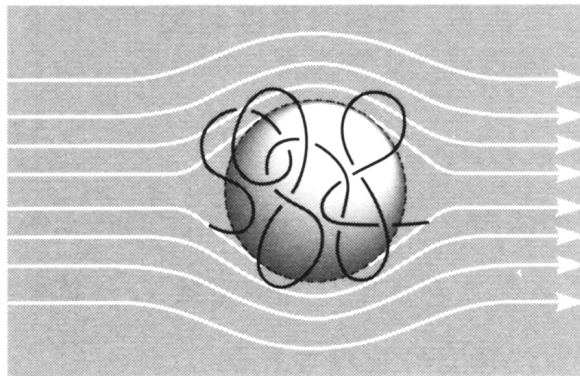


図 2.7 溶媒流が浸透できない領域を表す流体力学的に等価な球。

溶液中の高分子も、半径  $R_H$  の球とみなしてみよう。これは、溶媒の流れがその内部まで浸入しないような部分の輪郭を表すもので、半径  $R_H$  はセグメント分布の慣性半径に比例すると考えられる (図 2.7)。そこで、

$$R_H/R_G \equiv \lambda \quad (2.14)$$

とおこう。  $\lambda$  は溶媒流の貫入度を表わす定数である。このように、高分子を流体力学的に等価な球でおきかえたモデルを等価球モデルという。一様な剛体球では  $\lambda = (\quad)^{1/2} = 0.68$ 、ランダムコイルでは  $\lambda \simeq 1.50$  の値を取ることが知られている。剛体球に対するア



インシュタインの結果を使うと

$$[\eta] = 2.5 \frac{v_H}{m} = \Phi \frac{\langle s^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (2.15)$$

となることがわかる．ここで， $m = M/N_A$ ， $v_H = 4\pi R_H^3/3$  の関係があるので， $\Phi = 2.5 \times 4\pi\lambda^3 N_A$  である．この定数は，実測によると  $\Phi = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{23}/\text{mol}\cdot\text{g}$  となり物質によらないユニバーサルな値をとると考えられている．式 (3.15) を変形して

$$[\eta] = \left\{ \Phi \left( \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} \right\} M^{3\nu-1} \quad (2.16)$$

と書くと，Flory-Fox の定数は  $K = \Phi (\langle s^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$ ，指数  $a$  は  $a = 3\nu - 1$  で与えられることがわかる．添え字の 0 は，ガウス鎖についての平均を表していることに注意．ガウス鎖では  $\langle s^2 \rangle_0$  は  $M$  に比例するので， $K$  は分子量によらない定数である．テータ温度では，高分子はガウス鎖とみなせるので， $\nu = 0.5$  したがって  $a = 0.5$  である．また，高温領域では， $\nu = 3/5$  なので， $a = 0.8$  である．このようにして，表 2.2 の測定結果の概略が説明される．

### 2.1.3 拡散

溶液中で濃度が場所により異なるとき，溶質分子は濃度の高いところから低い方にむかい，拡散していく．これは溶質分子のブラウン運動によるものである．溶液中で，任意の微小面積  $dS$  を単位時間に通過する溶質の量は，この面の法線ベクトルを  $\mathbf{n}$  とすると， $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS$  で与えられる． $\mathbf{J}$  は，拡散によるこの場所での流束ベクトルである．たとえば， $x$  軸に垂直な単位平面を，単位時間に通過する溶質の質量は， $J_x$  である．拡散は濃度勾配  $\nabla c$  によりおこるので，流束ベクトルは比例関係

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \quad (2.17)$$

で与えられる．この関係を Fick の法則という．マイナス記号は，拡散が濃度  $c$  の減少する方向におこることをしめす．比例定数  $D$  は拡散定数とよばれ，与えられた溶媒中では溶質に特有のものである．Fick の法則を導くため，溶液中に座標  $x$  のところに  $x$ -軸に垂直な仮想的平面を考え，この平面の微小面積  $dS$  の部分を正負の方向に行き来する溶質分子の数を数える（図 4.1 (a)）．溶質分子はランダムな熱運動（ブラウン運動）をしている．これをあらかずのみに，簡単のために，分子は微小な時間  $\tau$  ごとに微小な距離  $a$  だけあらゆる方向に等しい確率で変位するものと仮定しよう．3次元空間では3つの座標軸があり，それぞれについて  $\pm$  の方向があるので，ごく大ざっぱにみつめると，全分子のうちの  $1/6$  が  $x$ -軸の正方向に変位すると考えてよい．そうすると，時間  $\tau$  の間に仮想面を正の方向に横切る分子の数は面素  $dS$  の左側の筒状の体積  $adS$  の中にいる分子の  $1/6$  である．この体積中の分子の数密度を， $x - a/2$  での密度  $n(x - a/2, t)$  の値で代表させると，

$$\frac{1}{6} n(x - a/2, t) adS$$

の分子が，正方向に通過する．負方向も同様に考え，両者の差をとり面積で割ると

$$j_x = \frac{1}{6} \{ (n(x - a/2, t) - n(x + a/2, t)) \} a \times \frac{1}{\tau} \simeq - \left( \frac{a^2}{6\tau} \right) \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.18)$$

が，単位時間，単位面積あたりに， $x$ -軸正方向に流れる粒子の総数であることがわかる．この式の両辺に分子の質量をかけた  $J_x \equiv m j_x$  に対する式が Fick の法則である．したがって，拡散定数は

$$D = \frac{a^2}{6\tau} \quad (2.19)$$

で与えられることがわかる．つまり，分子の熱運動による変位の基本ステップ長  $a$  の2乗を，変位にかかる時間  $\tau$  で割ったものである．数字の6は，空間次元数  $\times 2$  という意味である．このように，ひとつの分子に注目して，その運動を追跡して得られる拡散定数は，とくに自己拡散定数とよばれる．これに対して，Fick の法則に現われる拡散定数は，分子全体の濃度について定義されているので濃度拡散定数とよばれる．濃厚な溶液で溶質分子間の相互作用の強い場合には，分子が独立に熱運動をしていると仮定した上記の導出は正しくなくなり，一般に2つの拡散定数は一致しない．

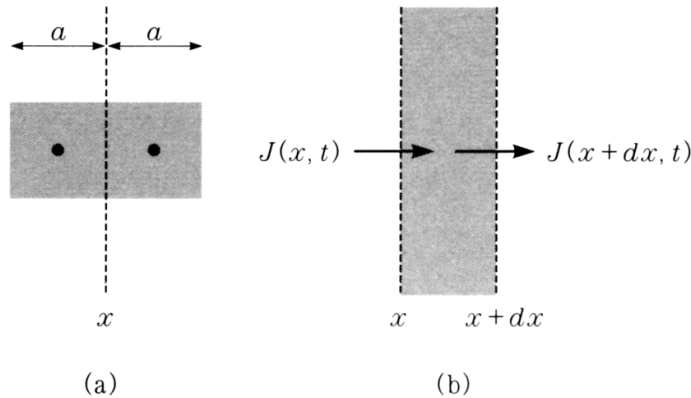


図 2.8 分子の拡散．(a) 仮想平面を行き来する分子数を数える．(b) 拡散方程式を導くために微小距離  $dx$  だけ離れた2つの仮想平面間の領域に出入りする分子数を数える．

今度は座標が  $x$  と  $x + dx$  の間にある領域に出入りする分子の数を数えてみよう (図 4.1 (b))．単位時間に単位面積あたり左から  $J_x(x, t)$  の質量が流入し，右の面から  $J_x(x + dx, t)$  だけの質量が流出するから，両平面の間の領域の溶質質量の変化は

$$\frac{\partial}{\partial t} (cdx) = J_x(x, t) - J_x(x + dx, t) \simeq - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx$$

となる．Fick の法則を代入し，整理すると，濃度は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

のような形の方程式にしたがうことがわかる．この方程式を拡散方程式という．

ブラウン運動をしている分子の変位を，長時間  $t$  にわたって観測すると，その軌道は基本ステップ長  $a$ ，ステップ数  $n = t/\tau$  の，高分子のランダムフライトモデルのようにみえるだろう（図 2.1 を参照）．変位  $R$  は末端間距離に対応するので，式 (2.20) から

$$\langle R^2 \rangle = na^2 = \frac{ta^2}{\tau} = 6Dt \quad (2.21)$$

の関係があることがわかる．( $x$ -成分だけ考えると， $\langle x^2 \rangle = 2Dt$  である．)

拡散定数は，溶質分子が移動するときにおこる溶媒との摩擦にも関係している．溶媒に対する摩擦係数を  $\zeta$  とすると，Einstein は

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.22)$$

の関係があることをしめした． $k_B$  はボルツマン定数である．

半径  $a$  の剛体球粒子が溶媒中を運動する場合には，並進運動の摩擦係数は

$$\zeta = 6\pi a\eta_0 \quad (2.23)$$

で与えられる． $\eta_0$  は溶媒の粘性率である．この法則を Stokes の抵抗則という．これにより，拡散定数の実測から粒子半径を求めることができる．高分子の場合も，半径  $R_H$  の等価球でおきかえて考えると  $\zeta = 6\pi\eta_0 R_H$  となり， $\zeta \propto M^\nu$  のような分子量依存性が現れることがわかる．このように，高分子の拡散定数は分子量に依存するが，絶対値としては  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  くらいの大きさをもつ．表 2.3 に例をあげておこう．

表 2.3 拡散定数の例

溶質	分子量	溶媒	$D$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]
塩化ナトリウム	58	水	80 .0
ポリスチレン	10600	ベンゼン	11.7
同	67000		4.1
同	606000		1.5

このように，ひとつの分子に注目して，その運動を追跡して得られる拡散係数は，ラベル（マーク）を付けた分子を追跡するという意味で，とくにマーカー拡散係数（marker diffusion coefficient）とよばれ，記号  $D^*$  で表されることがある．これに対して，フィックの法則に現われる拡散係数は，分子全体の濃度について定義されているので濃度拡散係数（concentration diffusion coefficient）とよばれる．濃厚な溶液で溶質分子間の相互作用の強い場合には，分子が独立に熱運動をしていると仮定した上記の導出は正しくなくなり，一般に2つの拡散係数は一致しない．

濃度拡散係数に関しては以下のような考察が有効である．ある溶質分子に注目すると，この分子の平均移動速度  $u$  は移動の原因となる熱力学的な駆動力  $-\nabla\mu$  と，媒質が移動を

妨げようとする抵抗力  $\zeta \mathbf{u}$  とのバランス条件  $\zeta \mathbf{u} = -\nabla \mu$  で決まる．ここで  $\mu(\mathbf{r}, t)$  は分子の化学ポテンシャル， $\zeta$  は摩擦係数である．流束は  $\mathbf{J} = c\bar{\mathbf{u}}$  で与えられるので，

$$\mathbf{J} = -(c/\zeta)\nabla\mu = -(c/\zeta)(\partial\mu/\partial c)_T\nabla c \quad (2.24)$$

となり，濃度拡散係数は  $D = (c/\zeta)(\partial\mu/\partial c)_T$  で与えられる．マーカー拡散係数は定義から常に正の数であるが，濃度拡散係数は熱力学的に不安定な条件  $(\partial\mu/\partial c)_T < 0$  を満たす場合には負の数となり，濃度の低い領域から高い領域に溶質が移動することがわかる．均一相からの急冷により溶液を不安定領域におくと負の拡散が起こり，自発的に相分離する過程が観測できる（スピノダル分解法 (spinodal decomposition method)）．ところで，溶質の化学ポテンシャルは一般に活量係数  $\gamma$  を用いて  $\mu(c, T) = \mu_0(T) + k_B T \ln(\gamma c)$  と書けるので（ $\mu_0(T)$  は温度のみの関数， $k_B$  はボルツマン定数），濃度拡散係数は

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \left\{ 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right)_T \right\} \quad (2.25)$$

となる．溶質間の相互作用が無視できる場合には  $\gamma = 1$  なので

$$D = k_B T / \zeta \quad (2.26)$$

となり，これはマーカー拡散係数  $D^*$  に等しい．拡散係数と摩擦係数を結ぶこの関係式はアインシュタインの関係式 (Einstein's relation) とよばれる．半径  $R$  の剛体球粒子が溶媒中を運動する場合には，並進運動の摩擦係数は  $\zeta = 6\pi\eta_0 R$  で与えられる． $\eta_0$  は溶媒の粘性率である．この法則をストークスの抵抗則 (Stokes's law of resistance) という．アインシュタインの関係式とストークスの法則を組み合わせることにより，拡散係数の実測値と  $R = k_B T / 6\pi\eta_0 D$  の式から粒子半径求めることができる．

高分子の場合も，糸まり状のランダムコイルを半径  $R_H$  の等価球でおきかえて考えると  $\zeta = 6\pi\eta_0 R_H$  となり，拡散係数の測定により流体力学的にみて等価な球の半径（流体力学的半径 (hydrodynamic radius) という） $R_H$  が推定できる．ランダムコイルの慣性半径を  $R_G$  とすると， $R_H$  は  $R_G$  に比例し拡散係数が高分子の分子量  $M$  の巾乗則  $D \simeq M^{-\nu}$ （指数  $\nu$  は高分子の広がりを表す指数）に従うことが予測できる．2つの半径の比  $R_H/R_G$  は溶媒流が侵入できないランダムコイルの中心付近の領域の大きさの目安となり，剛体球では 1.58，ランダムコイルでは 0.7 程度になる．

#### 2.1.4 沈降

溶質に，重力や遠心力のような外力を作用させると，やがて外力と粘性抵抗力が釣りあい，分子は一定の終端速度で移動するようになる．この運動を溶質の沈降という．Svedberg (ズベドベリ) は試料をいれたセルを高速で固定軸のまわりに回転させることにより，重力加速度の数十万倍にもおよぶ大きな遠心加速度を生じさせる超遠心機とよばれる装置を開発した (1923)．図 2.9 にしめすように，ローターの回転軸からある距離のところに試料溶液のセルを設置して，軸のまわりに角速度  $\omega$  で回転させる．試料中の溶質

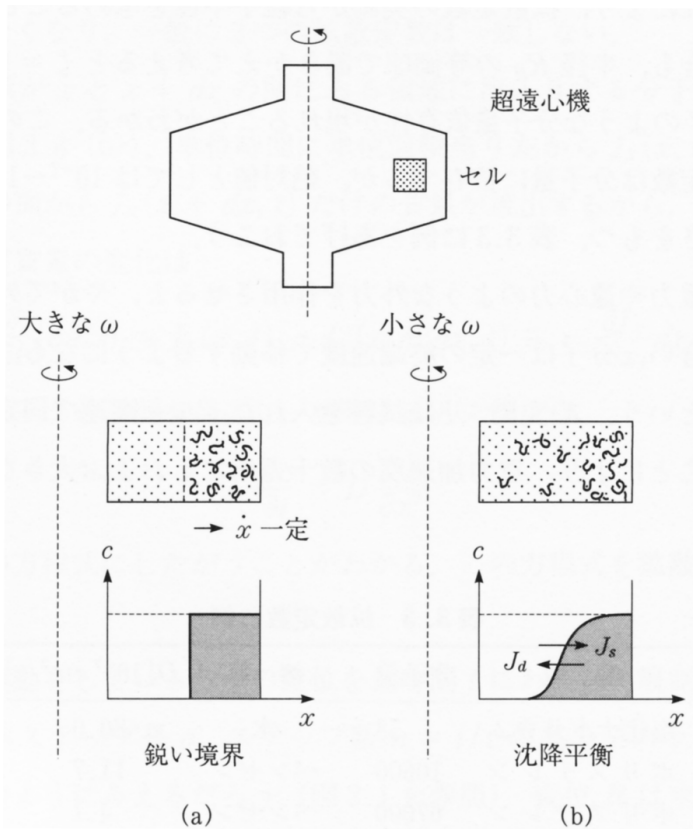


図 2.9 超遠心による沈降 (a) と沈降平衡 (b)

分子までの距離を  $x$  とすると、この分子に作用する遠心加速度は  $x\omega^2$  である。分子の沈降速度は  $dx/dt$  なので、実験結果は沈降のしやすさをあらわす量

$$s \equiv \frac{dx/dt}{\omega x^2} \quad (2.27)$$

で表される。これを沈降定数という。沈降定数のよく用いられる単位は  $10^{-13}\text{s}$  で、これをズベドリ単位といい、 $S$  と略記する。等価球の考えをつかって、高分子の運動方程式をたててみよう (2.9 (a))。高分子を半径  $R_H$  の球状系まりにおきかえると、 $x$  軸方向の並進運動は

$$m(1 - v\rho_0) \frac{d^2x}{dt^2} = m(1 - v\rho_0)\omega^2 x - \zeta \frac{dx}{dt} \quad (2.28)$$

である。ここで、 $v$  は高分子の比体積 (単位質量あたりの実体積)、 $m$  はその質量、 $\rho_0$  は溶媒の密度である。因子  $1 - v\rho_0$  は、浮力の効果を差し引くためにでてきたものである。終端速度は慣性項 (左辺) を 0 とおいて、 $dx/dt = m(1 - v\rho_0)\omega^2 x / \zeta$  のように求まる。したがって、沈降定数は

$$s = \frac{m(1 - v\rho_0)}{\zeta} \quad (2.29)$$

である。さらに，Einstein の関係式 (4.10) を代入すると，溶質の分子量は  $s$  と  $D$  の測定から

$$M = \frac{sRT}{D(1 - v\rho_0)} \quad (2.30)$$

によって求まることがわかる。これを Svedberg の式という。

超遠心機の回転速度が小さいときには，沈降による溶質の流れと，拡散による逆方向の流れがつりあい，沈降平衡に達する (図 2.9 (b))。沈降の流束  $J_s$  は  $J_s = s\omega^2 xc$ ，拡散による流束は  $J_d = -Ddc/dx$  で与えられるので，平衡状態では

$$J_s + J_d = s\omega^2 xc - D \frac{dc}{dx} = 0 \quad (2.31)$$

が成立する。

[問題 3.1] 回転軸からの距離  $x_1, x_2$  における溶質濃度を  $c_1, c_2$  とすると，平衡条件式 (3.28) を解いて，溶質分子量は

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - v\rho_0)\omega^2(x_2^2 - x_1^2)} \quad (2.32)$$

で与えられることをしめせ。

## 2.2 高分子溶液の相平衡

### 2.2.1 相律と状態図

分子の拡散運動により溶液が熱平衡に達すると，一般には体系の中にいくつかの相が共存した状態で，全体の平衡が保たれる。相とは，体系の他の部分と区別されるような物理的，化学的に均一な部分のことをいう。均一系はただひとつの相からなり，不均一系はいくつかの共存する相からなる。体系を構成する物質の成分数が多いと，共存できる相の数も多い。成分数と共存相の数との間に成立する一般的な関係式を見出そう。

体系を構成する物質の独立な成分の数を  $c$  とする。状態を記述するのに必要な熱力学変数は，温度  $T$ ，圧力  $p$ ，組成  $\{x_1, x_2, \dots, x_c\}$  である。組成はモル分率  $x_j$  のかわりに，体積分率  $\phi_j$  であらわしてもよい。組成変数の和は 1 なので，各相についての組成  $c$  個のうち，独立なものは  $c - 1$  個である。体系中に共存する相の数を  $r$  とする。各相は異なる組成をもつので，独立な組成の総数は  $(c - 1)r$  個存在する。相界面を通じての物質の移動が釣りあうためには，各成分の分子の化学ポテンシャルが一定でなければならない。これは各成分  $j$  についてつぎの条件式

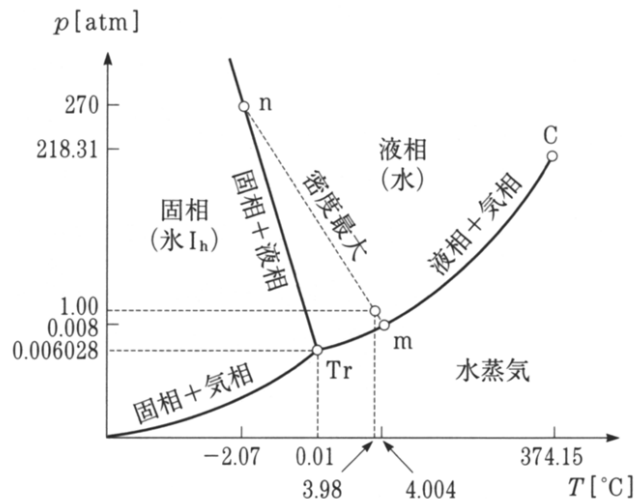
$$\mu_j(T, p, \{x^{(1)}\}) = \mu_j(T, p, \{x^{(2)}\}) = \dots = \mu_j(T, p, \{x^{(r)}\}) \quad j = 1, 2, \dots, c \quad (2.33)$$

で表される。ここで  $\{x^{(\alpha)}\}$  は， $\alpha$  番目の相の組成をあらわす。この条件式は全部で  $(r - 1)c$  個あるので，平衡状態を保ちながら，なお変化させることのできる熱力学変数の

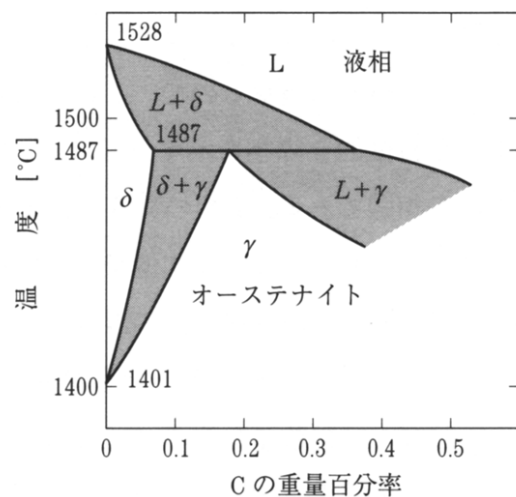
数  $f$  は結局

$$f = (c - 1)r - (r - 1)c + 2 = c - r + 2 \quad (2.34)$$

であることがわかる．このように，独立に変化させることのできる熱力学変数の数を，熱力学的自由度という．2を加えてあるのは，温度と圧力があるためである．関係(3.31)を Gibbs の相律という．これは多成分からなる任意の物質の存在様式について成立するもっとも基本的な法則である．温度，圧力，組成を座標軸にとり，相平衡のようすをあらわした図を状態図(相図)という．



(a) 水の  $p-T$  相図



(b) 鉄-炭素系の相図の一部

図 2.10 相図の例 (a) 1成分系(水の相図) (b) 2成分系(鉄と炭素の混合物)

[例 3.2] 1成分系

$c = 1$  であるから， $f = 3 - r$  となる．均一相  $r = 1$  に対して  $f = 2$  となり，以下  $r = 2$

については  $f = 1$ ,  $r = 3$  については  $f = 0$  である．自由度の最大は2であるから，すべての状態は2つの熱力学変数で表すことができる．ふつう，温度と圧力をこれに選ぶ．相図は温度，圧力を座標軸にとった平面内で表示できる．この平面上で， $f = 2$  は領域， $f = 1$  は境界線， $f = 0$  は点をあらわす．したがって，たとえば3相平衡 ( $f = 0$ ) は1点でのみ実現される．図(2.10(a))に水の相図をしめす．2相平衡は，気体-液体，液体-固体，気体-固体の3つの相平衡線 ( $f = 1$ ) がある．3者の交点 ( $f = 0$ ) は三重点 (Tr) である．気体-液体の平衡線は臨界点 (C) で終わっている．点線 nm は水の密度が最大になるところをしめしている．

### [例3.3] 2成分系

1相 ( $r = 1, f = 3$ ), 2相 ( $r = 2, f = 2$ ), 3相 ( $r = 3, f = 1$ ), 4相 ( $r = 4, f = 0$ ) である．自由度の最大は3であるから，温度，圧力，ひとつの成分の濃度の3つの変数により，状態図を表示することができる．これを2次元に射影した，圧力-組成図 (温度一定), 温度-組成図 (圧力一定), 圧力-温度図 (組成一定) などの平面図がよく用いられる．図(2.10(b))に，鉄/炭素の混合系の温度-組成図の一部をしめす．温度や組成の変化により，異なる結晶構造をもつ固体に相転移することがわかる．たとえば  $L + \delta$  と書いてある領域では，液体 (L) と  $\delta$ -鉄とが相平衡状態にあることをしめす．

## 2.2.2 高分子溶液の相平衡

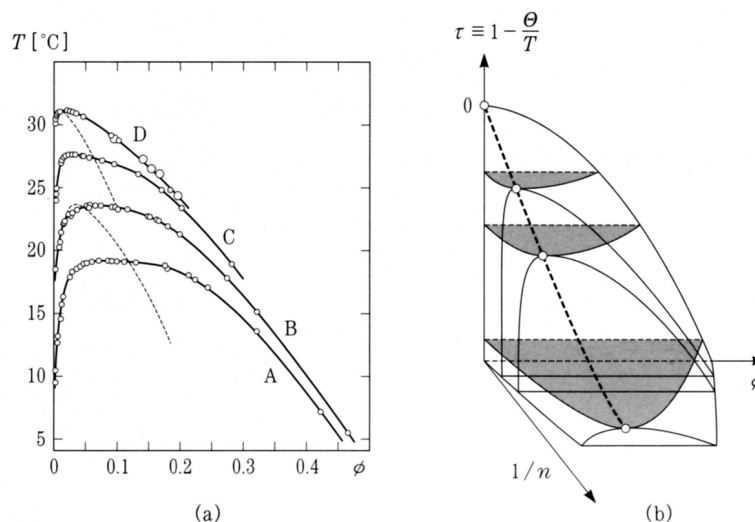


図 2.11 (a) 2 相共存線についての実験と理論の比較 (ポリスチレン/シクロヘキササン溶液)．実線は実験データをつないだもので分子量は A(43,600), B(89,000), C(250,000), D(1,270,000)．点線は格子理論による計算 (A.Shultz and P.J.Flory: J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 4760)．(b) 分子量軸を加えた空間での高分子溶液の共存曲面．



一般に、溶液は低温で濃度の異なる2つの相に分離する。高分子溶液では、温度、濃度の他に分子量の影響も調べなければならない。また、溶質である高分子と、溶媒分子とでは大きさが極端に異なるので、これを反映して高分子の相図は、以下に述べるような特徴的な様相をしめす。図 2.11 (a) はポリスチレンのシクロヘキサン溶液の相図である。2相の共存線は低濃度側にかたよった形をとり、分子量の増加とともに、ますます低濃度方向に移動していく。共存線の頂点は臨界相溶点である。臨界相溶点の温度は、分子量の増加とともに、 $\Theta$  温度に近づく。言いかえると、 $\Theta$  温度は、分子量が  $\infty$  の高分子の臨界温度である。このように相図が非対称になるのは、溶質分子と溶媒分子の体積が極端に異なるからで、高分子溶液の特徴のひとつであるといえる。これらの様子は、温度  $\tau$  と、体積分率  $\phi$  のほかに、重合度の逆数  $1/n$  を座標軸に加えた3次元の曲面で表すとわかりやすい(図 2.11 (b))。図では温度はテータ温度からのはずれ  $\tau \equiv 1 - \Theta/T$  で、濃度は体積分率  $\phi$  で表し、分子量に対応する軸は、重合度の逆数  $1/n$  で表してある。2相平衡の共存線は曲面で表示されていて、その上の臨界点を結ぶ線は臨界線とよばれる。臨界線はつぎのようなべき乗法則に従う。まず、臨界線を  $(\tau, 1/n)$  平面に射影した線は、座標原点(テータ点)から

$$|\tau_c(n)| \sim g_1 \left(\frac{1}{n}\right)^{x_1} \quad (2.35)$$

のようなべき乗則で立ち上がる(図 2.12 (a))。ここで、 $g_1$  は数定数、 $x_1$  は 0.5 に近い数で、クロスオーバーの指数とよばれる。同様に、 $(\phi, 1/n)$  平面に射影した線は

$$\phi_c(n) \sim g_2 \left(\frac{1}{n}\right)^{x_2} \quad (2.36)$$

のようなべき法則で立ち上がる(図 2.12 (b))。指数  $x_2$  は  $x_2 = \nu_\theta d - 1$  ( $\nu_\theta$  はテータ領域での広がり指数、 $d$  は空間次元)であたえられ、0.5 に近い数である。つぎに、共存平面を  $(\tau, \phi)$  面に射影すると断面である共存線がみえるが、その形は3つの変数  $(\tau, \phi, n)$  に個別に依存するわけではなく

$$\frac{\tau}{\tau_c} = F\left(\frac{\phi}{\phi_c(n)}\right) \quad (2.37)$$

のような、臨界点での値でスケールされた形で  $n$  に依存する。従って、共存線のさしわたしは、臨界点近くで

$$\phi'' - \phi' = a(n)(\tau_c(n) - \tau)^\beta \quad (2.38)$$

のようなべき乗則にしたがう(図 2.12 (c))。ここで  $\phi''$  は濃厚相の濃度、 $\phi'$  は希薄相の濃度である。臨界指数  $\beta$  は  $\beta = 0.31$  くらいの大きさである。また、

$$K_T \equiv \frac{1}{\phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \pi}\right)_T \quad (2.39)$$

で定義される浸透圧圧縮率は、臨界点近傍で

$$K_T \propto |\tau - \tau_c(n)|^{-\gamma} \quad (2.40)$$

のような形で発散する． $\gamma$  は 1.25 くらいである．このように，臨界点近傍で成立するべき乗法則を総称して臨界現象のスケーリング則という．浸透圧圧縮率のような物理量に発散現象が現われるのは，臨界点近くでは体系が不安定で，ゆらぎが大きいことを示している．全く異なる体系の臨界現象であっても，べき指数は変わらないことが知られているので，べき指数の法則は個別の物質によらない普遍的な性質をもつ．それで，このような魔法の指数は，臨界指数とよばれている．高分子溶液の臨界指数は，イジングモデルの臨界指数と同じ値をとるので，2つの体系は同じユニバーサリティクラスに属すると言われる．

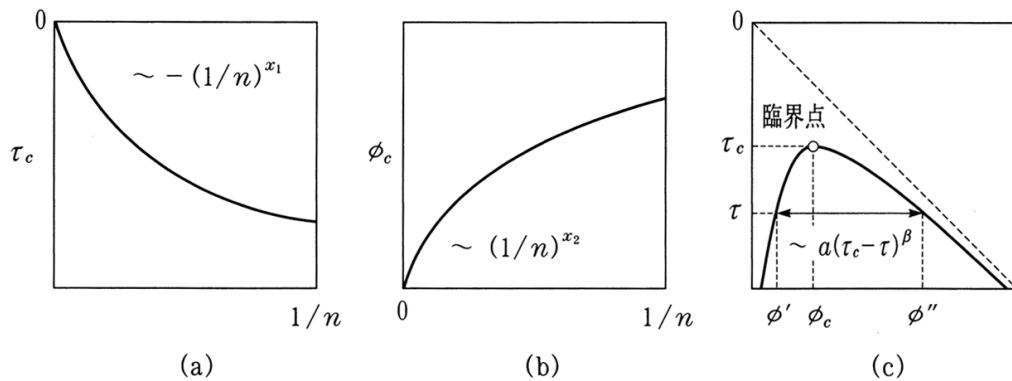


図 2.12 高分子溶液の臨界現象 (a) 温度分子量平面での臨界線 (b) 濃度分子量平面での臨界線 (c) 温度濃度平面での共存線

### 2.2.3 高分子溶液の格子理論

高分子溶液の 2 相分離のようすを説明する統計理論を考えよう．高分子溶液のように溶質と溶媒で分子の大きさが極端に異なる混合溶液では，溶質分子の並進運動とともに内部配位も考察しなければならない．この節では，溶液の自由エネルギーを求めるために，格子モデルを考える．簡単のために，高分子を構成する各セグメントの体積と，溶媒の体積は同じで， $a^3$  で与えられるものとする．異なる分子が同一の空間位置を占められないという制限を考慮しなければならないので，溶液全体の体積  $V$  を，体積  $a^3$  の仮想的な基本セルに区切って，この上に  $N_1$  本の高分子と  $N_0$  個の溶媒分子を配置させる可能な方法の数  $W(N_0, N_1)$  を求めることにする (図 2.13)．格子セルの総数は  $\Omega \equiv V/a^3$  である．この数  $W$  が求まると，配位エントロピーは Boltzmann の関係式

$$S(N_0, N_1) = k_B \ln W(N_0, N_1) \quad (2.41)$$

から導かれる．また，高分子と溶媒分子を別々に準備した状態 (これを基準状態という) から測った溶液のエントロピー，すなわち混合エントロピー  $\Delta S_{mix}$  は

$$\Delta S_{mix} = S(N_0, N_1) - S(0, N_1) - S(N_0, 0) \quad (2.42)$$

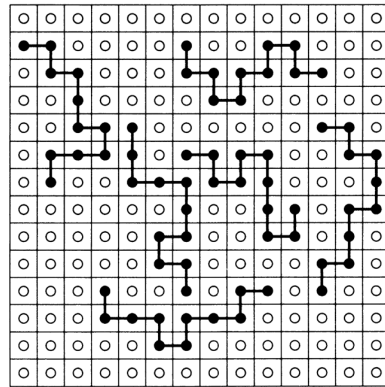


図 2.13 高分子溶液の格子理論

で与えられるはずである．これと，混合のエネルギー  $\Delta E_{mix}$  をくみあわせると，溶液の自由エネルギー  $\Delta F_{mix} = \Delta E_{mix} - T\Delta S_{mix}$  が得られる．まず，配位数  $W(N_0, N_1)$  を求めよう．高分子に順に番号を付け， $1, 2, 3, \dots, N_1$  としておく． $j$  番目の鎖まで首尾よく格子点上に配置できたとき，さらにつぎの  $j + 1$  番目の鎖を配置させる方法の数を  $\nu_{j+1}$  とする． $W$  は

$$W(N_0, N_1) = \frac{1}{N_1! \sigma^{N_1}} \prod_{j=0}^{N_1-1} \nu_{j+1} \quad (2.43)$$

で与えられるはずである．ここで  $N_1!$  で割ってあるのは，もともと区別できない高分子に，数え上げを行なうため一時的な便宜で番号を付けたため，最後に  $N_1!$  で割って数え過ぎを補正しているのである．また，因子  $\sigma$  は対称数とよばれ，鎖の両端が区別つかない高分子（対称高分子）の場合には 2，区別がつく高分子（非対称高分子）の場合には 1 の値をとる．対称高分子では，鎖上のセグメントをどちらの端から数えるかの 2 通りの区別ができないために，各鎖について 2 倍だけ数え過ぎになる．この事実を補正する因子である．

さて， $j + 1$  番目の第 1 セグメントは，空格子点の上にどこにでも置けるので，その置き方は  $\Omega - jn$  通りある．第 2 セグメントは第 1 セグメントの最近接格子点  $z$  個のうち空であるところに置けるので，平均して  $z(1 - p_j)$  通りの場所がある．ここで  $p_j \equiv nj/\Omega$  は，格子点が高分子で占拠されている確率である．同様に第 3 セグメントは  $(z - 1)(1 - p_j)$  通りの配置場所がある．このように，格子点の占拠確率を，平均値の  $p_j$  で近似するのは，高分子と溶媒分子がランダムに混合していることを仮定しているからである．ここで，第 4 セグメント以下も  $(z - 1)(1 - p_j)$  の配置場所をもつという近似を用いることにする．高分子がぐるっと折れまがってループをつくり，自分自身に重なってくる可能性もあるので，この近似は必ずしも正しくはない．しかし，厳密な議論は論文にゆずることにして，ここでは最も粗い近似の範囲で話を進めよう．結局

$$\nu_{j+1} = \delta_{max} \cdot (\Omega - jn)(1 - p_j)^{n-1} \quad (2.44)$$

となる．ここで  $\delta_{max} \equiv z(z-1)^{n-2}$  は，1 本の高分子がとり得る内部配位の可能な最大数で最大柔軟度とよばれている．式 (3.37) に代入して，Stirling の公式を使うと，エントロピーに対して

$$\frac{S(N_0, N_1)}{k_B} = -N_1 \ln \phi_1 - N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \left( \frac{n\delta_{max}}{\sigma e^{n-1}} \right) \quad (2.45)$$

という結果を得る (問題 [ 3 . 2 ] をみよ) . ここで， $\phi_0 \equiv N_0/\Omega$ ， $\phi_1 \equiv nN_1/\Omega$  はそれぞれ，溶媒と高分子の体積分率である．モル分率ではなくて，体積分率が自然に出てきたことに注意しよう．高分子だけのエントロピーは

$$S(0, N_1) = N_1 k_B \ln \left( \frac{n\delta_{max}}{\sigma e^{n-1}} \right) \quad (2.46)$$

となる．これは高分子を全部棒状にのぼした仮想的な結晶状態から，ぐにゃぐにゃのアモルファス状態にするのに必要なエントロピーで，解配向のエントロピーとよばれている． $S(N_0, 0) = 0$  なので，混合エントロピーは

$$\Delta S_{mix}(N_0, N_1) = -k_B(N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1) \quad (2.47)$$

となる．図 2.14 には，以上のプロセスを概念的にしめしてある．仮に各鎖をセグメントごとにばらばらに切断して  $n$  個の自由なセグメントに分離したものを考えると，全セグメントと溶媒との混合エントロピーは

$$\Delta S'_{mix} = -k_B(N_0 \ln \phi_0 + nN_1 \ln \phi_1) \quad (2.48)$$

となるから，連結性の効果で混合エントロピーが鎖 1 本あたり  $k_B(n-1)|\ln \phi_1|$  だけ減少していることがわかる．これは  $n$  個のセグメントが一団として並進運動をおこなうためである．低分子とくらべると，

” 高分子の混合エントロピーは小さい ”

のである．

[ 問題 3 . 2 ] 大きな数  $N$  に対する Stirling の近似式  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  を用いて，配位エントロピー (2.45) を導け．

つぎに，ランダム混合の仮定の範囲で，混合エネルギーを求めよう．隣接する溶媒分子対の間の相互作用のエネルギーを  $\epsilon_{00}$ ，高分子セグメント対のそれを  $\epsilon_{11}$ ，高分子セグメントと溶媒分子とのそれを  $\epsilon_{01} = \epsilon_{10}$  とする．ひとつの高分子セグメントに注目すると，鎖でつながれている 2 つを除いた最近接格子点  $z-2$  個の各々を溶媒が占拠している平均確率は  $\phi_0$  であるから，高分子-溶媒対は総数  $N_{01} = N_{10} = nN_1(z-2)\phi_0$  個存在する．同様に， $N_{00} = N_0 z \phi_0 / 2$ ， $N_{11} = nN_1(z-2)\phi_1 / 2$  である．さらに簡単にするため， $z-2$  を  $z$  で近似してしまうと，

$$\begin{aligned} \Delta E_{mix} &= (znN_1\phi_0\epsilon_{01} + \frac{1}{2}zN_0\phi_0\epsilon_{00} + \frac{1}{2}znN_1\phi_1\epsilon_{11}) - (\frac{1}{2}znN_1\epsilon_{11} + \frac{1}{2}zN_0\epsilon_{00}) \\ &= z\Omega\phi_0\phi_1\Delta\epsilon \end{aligned} \quad (2.49)$$

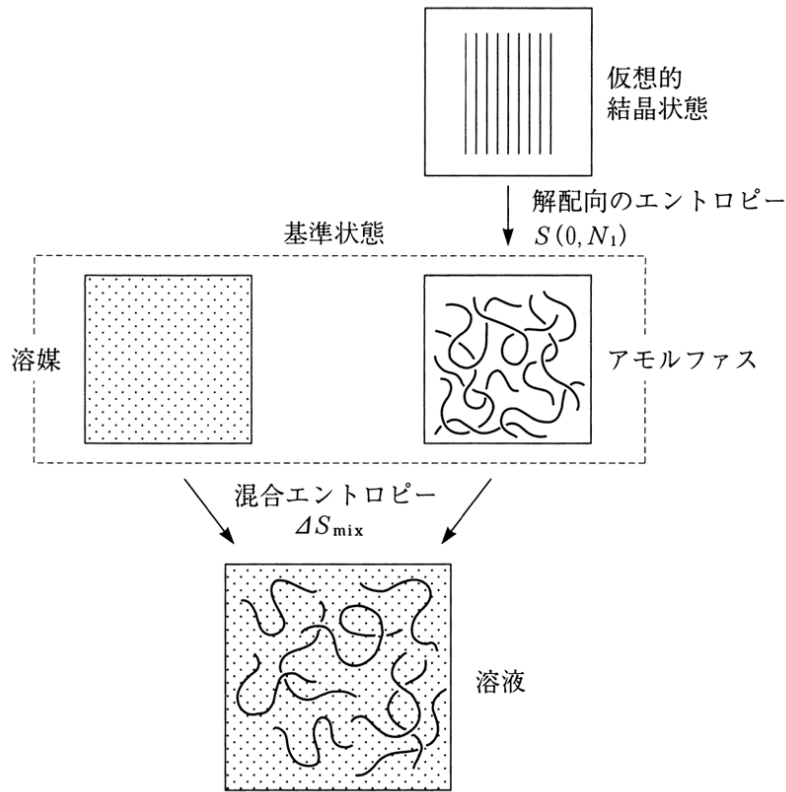


図 2.14 高分子溶液の解配向エントロピーと混合エントロピー

となる．ここで  $\Delta\epsilon$  は

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_{01} - \frac{1}{2}(\epsilon_{00} + \epsilon_{11}) \quad (2.50)$$

で定義された，接触エネルギーの差である．溶液論では  $\Delta\epsilon$  のかわりに，これを熱エネルギーで無次元化した相互作用パラメータ

$$\chi \equiv \frac{z\Delta\epsilon}{k_B T} \quad (2.51)$$

がよく用いられる．このパラメータは，Flory の  $\chi$ -パラメータとよばれる．この  $\chi$ -パラメータを使うと，混合エネルギーは

$$\Delta E_{mix} = \Omega k_B T \chi \phi_0 \phi_1 \quad (2.52)$$

のように書ける．これを van Laar の混合熱の表式という．パラメータ  $\chi$  が正の場合には，異種分子が隣接するとエネルギーが上がる（損をする）ので，同種分子どうしが集まりやすい．それで異種分子が 2 相に分離する傾向をもつ．逆に負の場合には，異種分子が混合しあう傾向をもつ． $\chi = 0$  のときには混合熱が生じないので，溶液は無熱溶液とよばれる．

以上の混合エントロピーと混合エネルギーをあわせると、混合自由エネルギーが最終的に

$$\frac{\Delta F_{mix}}{k_B T} = N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1 + \Omega \chi \phi_0 \phi_1 \quad (2.53)$$

のような表式になることがわかる。あるいは1格子セル当りの値になおすと

$$f(\phi, T) \equiv \Delta F_{mix} / \Omega k_B T = \frac{\phi}{n} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + x \phi(1 - \phi) \quad (2.54)$$

となる。これはランダム混合を仮定した結果なので、この表式にもとづく理論は、高分子溶液の平均場近似とか、分子場近似のような名でよばれている。あるいはこの理論を最初に(ほとんど同時に独立に)導出した Flory と Huggins の名前をつけて、Flory-Huggins の理論ともよばれている。高分子セグメントが溶液全体に一樣に分布するという仮定なので、濃度の空間的なゆらぎが大きい体系には適用できない。たとえば、希薄溶液では高分子がたがいに離れて存在し、分子のひろがった領域では高濃度、その外側では濃度0というような状況なので、濃度の空間変化が大きく、平均場理論からは良い結果が期待できない。

以下では、高分子の体積分率を  $\phi_1 \equiv \phi$  と書くことにして、溶液の性質を順にみていこう。

浸透圧 溶媒1分子あたりの化学ポテンシャルは関係式  $\Delta\mu_0 = (\partial\Delta F_{mix}/\partial N_0)_{N_1, T}$  から

$$\Delta\mu_0 = k_B T \left\{ \ln(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{n}\right)\phi + \chi\phi^2 \right\} \quad (2.55)$$

となる。1モルあたりの浸透圧  $\pi$  は式(2.3)から  $\pi = -N_A \Delta\mu_0 / a^3$  であるから、これを高分子の濃度で展開すると

$$\pi = \frac{RT}{a^3} \left\{ \frac{1}{n}\phi + \left(\frac{1}{2} - \chi\right)\phi^2 + \frac{1}{3}\phi^3 + \dots \right\} \quad (2.56)$$

のようになる。濃度展開式(2.4)と比較すると、第2ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{a^3}{m^2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \quad (2.57)$$

で与えられることがわかる。 $m$  はセグメント1個あたりの分子量である。 $A_2$  は、 $\chi$ -パラメータを通じて温度に依存するが、高分子の分子量には依存しない。式(2.57)は  $\chi$  が  $1/2$  のときに0となるので、テータ温度は条件  $\chi(\Theta) = 1/2$  により定まる。それでテータ温度の近傍では、温度差  $\tau \equiv 1 - \Theta/T$  で展開して

$$\chi(T) = \frac{1}{2} - \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \quad (2.58)$$

のように近似してよいだろう。ここで  $\psi$  は1のオーダーの数値で、溶質と溶媒との組合せにより定まる物質定数である。この式は  $\chi = A + B/T$  のような形をしているので、混合エネルギーから求めた式(2.51)とは異なる。しかし、接触エネルギー  $\Delta\epsilon$  を接触自由

エネルギー  $\Delta f \equiv \Delta \epsilon - T\Delta s$  と考えなおす一般的な解釈によれば，式 (3.53) の方がより自然である．異種分子が隣り合うときには，エネルギーだけではなく，相対位置や分子方位の制限から生じるエントロピーの減少があるはずだからである．実際，実験的に  $\chi$  をエネルギーとエントロピーの部分に分離すると，エントロピーの効果の方がむしろ大きいことが知られている．式 (2.58) を Schultz-Flory の関係式という．

浸透圧圧縮率 浸透圧圧縮率  $K_T$  ( (3.36) 式 ) は，浸透圧の微小変化にともなう溶質の相対的な濃度変化の度合いをあらわす．( 溶液全体は非圧縮性と仮定しているので，圧縮率に対応するものは考えなくてよい．) 微分を実行すると

$$K_T = \frac{a^3/k_B T}{\phi^2 S(\phi, T)} \quad (2.59)$$

となる．ここで

$$\sigma(\phi, T) \equiv f''(\phi) = \frac{1}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (2.60)$$

である．熱力学的に安定な状態では， $K_T$  は正であるが，これが負の値を取ると濃度の高い場所で浸透圧が低くなり，そこに向かって高分子が移動する（負の拡散をする）ことになるので自発的に相分離がおこり体系は不安定になる．両者の境は  $K_T$  が無限に大きくなる所，すなわち

$$\sigma(\phi, T) = 0 \quad \text{あるいは} \quad f''(\phi) = 0 \quad (2.61)$$

で与えられる．この条件を温度-濃度平面上で表した線は，溶液の安定-不安定を分ける境界を示し，スピノダル線とよばれる．スピノダル線の内側の領域は熱力学的に不安定な領域なので，一様に溶解した状態から，たとえば急冷操作（温度ジャンプ）などで体系をこの領域に入れると，2相に分離し出す．この動的過程はスピノダル分解とよばれ，溶液のモルフォロジーの研究に欠かせない方法である．

相平衡 高分子の化学ポテンシャルは同様にして

$$\Delta\mu_1 = k_B T \{ \ln \phi - (n-1)(1-\phi) + \chi n(1-\phi)^2 \} \quad (2.62)$$

のようになるから，溶媒のものとあわせて平衡条件

$$\Delta\mu_0(\phi', T) = \Delta\mu_0(\phi'', T) \quad (2.63)$$

$$\Delta\mu_1(\phi', T) = \Delta\mu_1(\phi'', T) \quad (2.64)$$

を解けば，相平面上で液-液の2相平衡の曲線（共存線あるいはバイノダル線とよばれる）が得られる．ここで  $\phi'$  は低濃度相， $\phi''$  は高濃度相の濃度をあらわしている．これは，全自由エネルギー (2.53) に共通接線を引く操作と等価である．理論結果と実験データとの比較を図 2.11 (a) にしめしてある．点線は理論で，実験より狭い幅の共存線を与えるが，全体の様子はうまく捉えている．

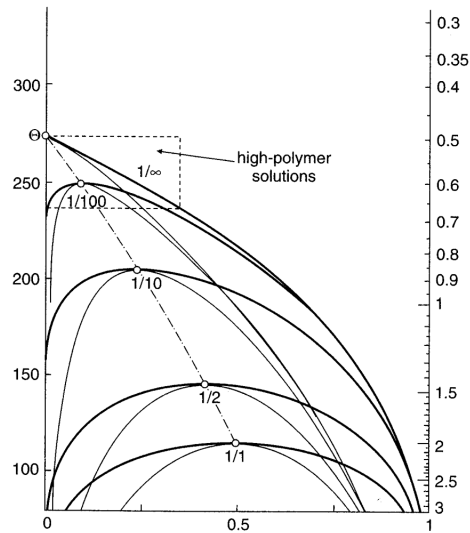


図 2.15 溶液の液-液相分離を表す相図．バイノダル線（太線）とスピノダル線（細線）を溶媒と溶質の分子量比  $1/n$  をかえて表示してある．白丸は臨界点．極限  $n \rightarrow \infty$  で臨界点はテータ点に漸近する．

さらに臨界点は，バイノダル条件とスピノダル条件を同時に満たす点なので，

$$\frac{\partial \Delta \mu_0}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 \Delta \mu_0}{\partial \phi^2} = 0 \quad (2.65)$$

の連立条件を  $\phi$  と  $T$  について解くことにより得られる．結果は

$$\phi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{n}} \quad (2.66)$$

$$\chi_c = \frac{(1 + \sqrt{n})^2}{2n} \quad (2.67)$$

となる．セグメント数  $n$  が大きいときには，臨界濃度は  $\phi_c \simeq 1/\sqrt{n} \ll 1$  で非常に小さい．また，臨界温度は  $\chi_c \simeq 1/2 + 1/\sqrt{n}$  となり，テータ温度より  $1/\sqrt{n}$  だけ，低温側にはずれている．言い換えると分子量無限大の高分子溶液の臨界温度がテータ温度であるという前節の結論が得られる．図 3.15 では，臨界温度の分子量依存性を検討してある．式 (3.53), (3.62) から

$$\frac{\Theta}{T_c} = 1 + \frac{1}{\psi} \left( \frac{1}{\sqrt{n}} + \frac{1}{2n} \right) \quad (2.68)$$

となるので，縦軸への外挿点がテータ温度を与え，直線の傾きから，Schultz-Flory の定数  $\psi$  がわかる．

[問題 3.3] セグメント数が  $n_1$  と  $n_2$  の 2 種の高分子を混合したブレンドでは，セグメントの連結性から混合自由エネルギーは格子点あたり

$$\frac{\beta \Delta F_{mix}}{\Omega} = \frac{\phi_1}{n_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{n_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2$$



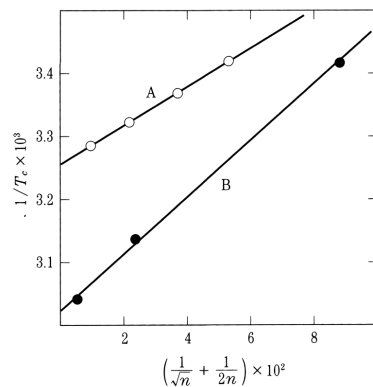


図 2.16 高分子溶液の臨界温度と分子量との関係 A (ポリスチレン/シクロヘキサ  
ン), B (ポリスチレン/ジイソブチルケトン) (A.Shultz and P.J.Flory: J. Am.  
Chem. Soc. 74 (1952) 4760 より転載)

となるはずである．ここで  $\phi_1 + \phi_2 = 1$  である．このブレンドの臨界濃度  $\phi_{1c}$  と臨界温度  $\chi_c$  を求めよ．

空孔理論

## 2.3 VLBW(van Laar-Bragg-Williams) モデルによる現象論的記述

### 2.4 高分子溶液のスケーリング則

2.5 節では、希薄溶液で溶媒中に孤立した高分子の形態について、スケーリング則が成立することを見た．その結果をもとにして、この節では希薄溶液から濃厚溶液にいたるまでの広い範囲の濃度領域で、また、さまざまな温度で、高分子がどのような形態をとり、溶液の性質がどのように変化するか調べよう．

#### 2.4.1 重なり濃度

希薄溶液中で互いにはなれている高分子は、濃度の増加とともに重なりあい、入り乱れ、ついには一本一本の鎖がはっきりと判別できないような濃厚溶液の状態に移るであろう(図 3.16)．高分子が互いに接触し始める濃度を重なり濃度という．重なり濃度は、各高分子の広がり領域内部のモノマー単位の体積分率  $n/(R/a)^3$  が、溶液全体の体積分率  $\phi$  に一致するような濃度である． $R$  は慣性半径である．(2.5 節での議論と同様に、この節では 1 のオーダーの数因子は度外視して考える．) いろいろな温度領域に分けて、重なり

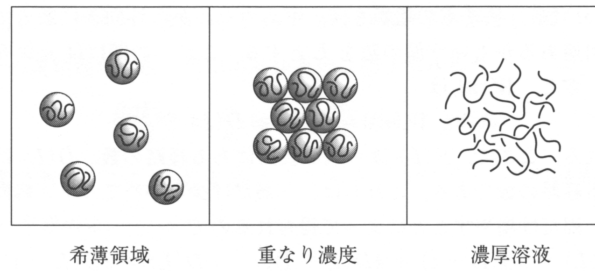


図 2.17 高分子溶液の濃度による変化

濃度の大きさを見積ろう．まず，高温領域では  $R = R_F = a\tau^{1/5}n^{3/5}$  であるから，

$$\phi^* = \tau^{-3/5}n^{-4/5} \quad (2.69)$$

となる．ここで，重なり濃度であることを \* 印により表示した．また，本書では，特に高温領域であることを示すために，肩つきの添え字にしてある．高分子では  $n$  が大きいので，重なり濃度は小さい．たとえば， $n = 10^4$  では  $\phi^* = 0.1\%$  くらいである．

同様に，テータ領域では  $R = R_\theta = an^{1/2}$  であるから

$$\phi_* = n^{-1/2} \quad (2.70)$$

となり，温度に依存しない．テータ領域であることを示すために，横付きの \* をつけてある．最後に，低温領域では  $R = R_G = a\tau^{-1/3}n^{1/3}$  であるから

$$\phi_* = |\tau| \quad (2.71)$$

となる．下付きの \* は低温領域であることを示す．以上の結果を相平面で表示すると，図 3.17 の境界線（太い実線）のようになる．この図には低温領域での共存曲線も記入してある．

## 2.4.2 相関長

重なり濃度より十分に濃い濃度では，高分子は互いに入り組んで重なりあい，おたがいに絡まりあってできた網目のような構造をとるであろう．この網目構造の隙間の，溶媒のみが存在する領域の平均サイズ  $\xi$  を相関長という（図 3.18）．相関長は，より正確には，ある一点で高分子の局所的な濃度が少し乱れたときに，この乱れの影響が及ぶ領域の平均サイズで定義される．つまり，濃度相関の到達距離のことである．相関長は慣性半径よりも小さいが，その濃度依存性は，たとえば高温領域では

$$\xi = R_F \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^m \quad (2.72)$$

のように，重なり濃度を基準にして測った濃度  $\phi/\phi^*$  のべきの形に依存するという仮定をしよう．このように，温度と濃度に個別に依存しないで，濃度比のみで性質が決ってしま

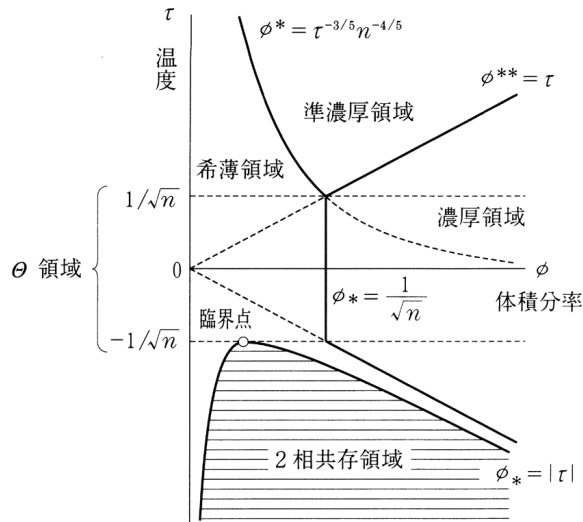


図 2.18 高分子溶液のスケーリング則

うという仮定はスケーリングの仮定とよばれる。さて、重なり濃度より十分に大きな濃度では、一本一本の高分子の大きさは相関長より十分に大きく、相関長に直接影響しないだろう。Flory の指数を使い、式 (7.43) が領域  $\phi \gg \phi^*$  で重合度  $n$  に依存しないという条件を課すと、べき指数  $m$  は  $m = -3/4$  となるのがわかる。したがって、相関長は

$$\xi = a(\phi\tau^{1/3})^{-3/4} \tag{2.73}$$

のような、濃度温度依存性をしめすはずである。同様な議論をテータ領域でくりかえすと、 $\xi = a\phi^{-1}$  となり、温度には依存しない結果になる。また、低温領域では、重合度  $n$  によらないという条件をみたすような解が存在しないことがわかる。これは、グロブユール状態の高分子が、互いに入り組んで重なり合うことは不可能であるという事実の結果で、この領域では相関長の概念が成立しないことをしめしている。

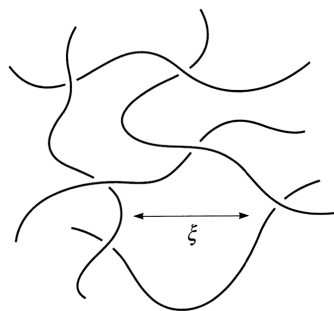


図 2.19 準濃厚領域における相関長

### 2.4.3 慣性半径

お互いに絡み合った状態の高分子は、溶媒との接触を互いに遮へいしあっているため、孤立鎖とは異なる形態をとる。図 3.19 はこの様子をモデル的にしめしたものである。高分子は相関長  $\xi$  くらいの空間にひろがったひと連りのモノマー単位をグループにして、数珠のようにつながった構造になっている。各グループは濃度プロブとよばれ、この中のモノマー単位は直接溶媒と接触しているため、孤立鎖と同様なふるまいをする。濃度プロブの中にあるモノマー単位の数  $g_\phi$  とすると、濃度プロブ内のモノマーの数濃度  $g_\phi/\xi^3$  は高分子溶液全体の数濃度  $\phi/a^3$  に等しいはずであるから

$$g_\phi/\xi^3 = \phi a^3 \quad (2.74)$$

が成立する。これに相関長に関する式 (3.69) に代入すると

$$g_\phi = (\phi \tau^{3/5})^{-5/4} \quad (2.75)$$

となる。これは 2.5 節で調べた温度プロブ内のモノマー単位数  $g_\tau = 1/\tau^2$  より十分大きい。

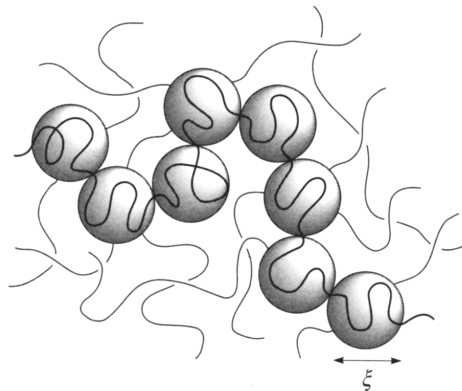


図 2.20 準濃厚領域における高分子の形態を表す濃度プロブモデル

同様にして、テータ領域では  $\xi = a/\phi$  とおいて

$$g_\phi = \phi^{-2} \quad (2.76)$$

となる。さて、プロブを構成単位として鎖全体をみたときには、溶媒による膨潤効果が他鎖のプロブの介在により遮蔽されているため、つねにガウス鎖のようにふるまうだろう。このような遮蔽効果を仮定すると、プロブは 1 本の鎖について全部で  $n/g_\phi$  個あるので、慣性半径は

$$R^2 = \left(\frac{n}{g_\phi}\right)\xi^2 \quad (2.77)$$

となるはずである．この関係は，高温領域では

$$R^2 = (na^2)\left(\frac{\tau}{\phi}\right)^{1/4} \quad (2.78)$$

という温度，濃度依存性を与える．慣性半径についてのこの結果は Daoud の慣性半径とよばれている．ある温度  $\tau$  で濃度を増加させると，溶液濃度が

$$\phi^{**} \equiv \tau \quad (2.79)$$

で与えられる限界を越えると  $R^2 = na^2$  となり，相互作用の遮蔽がモノマー単位のサイズまで行きわたることを示している．このように，濃厚な溶液中では高分子はたがいに絡まりあい複雑に入り組んだ状態になっているが，1本の鎖に注目したときにはガウスのふるまうという，かえって簡単な結果になっている．このような事実を最初に指摘したのは P.J.Flory なので，フローリの定理とよばれることがある．複雑さをおし進めていくとかえって簡単になるという指摘はすぐに研究者を説得できなかったが，1970年代に入りラベル法をもちいた中性子散乱で高分子の分子形態を実際に見ることができるようになって，実験的に証明されたのである．以上の事実から濃度領域を2つに分けて， $\phi^* < \phi < \phi^{**}$  の領域を準濃厚領域，ガウス鎖のふるまいをする  $\phi^{**} < \phi$  の領域を濃厚領域とよぶ慣例になっている．テータ領域では重なり濃度をこえると，すぐに濃厚領域に入る．以上の結果は，図 3.17 にまとめてある．

#### 2.4.4 浸透圧

スケーリングの考えを高温領域（良溶媒）での浸透圧に適用してみよう．量  $\pi a^3$  は，溶媒分子1個あたりの化学ポテンシャルの符号を変えたものであったから（3.1節参照），体系から溶媒分子1個を取り去るのに要する自由エネルギーである．これを，分子運動の平均エネルギー  $k_B T$  で割ると無次元量になる．希薄溶液では van't Hoff の法則 (3.5) により，この量は高分子の数密度  $\phi/n$  に等しい．そこで，準濃厚領域では浸透圧は

$$\frac{\pi a^3}{k_B T} = \frac{\phi}{n} \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^m \quad (2.80)$$

のように，重なり濃度との比のべき乗に依存すると仮定する．右辺が高分子の重合度に依存してはいけないという条件から，高温領域では  $m = 5/4$  と定まる．したがって，

$$\frac{\pi a^3}{k_B T} = (\tau \phi^3)^{3/4} \quad (2.81)$$

であることがわかる．濃度の  $9/4$  乗に比例しているから，ベリアル展開を高次の項まで求めても，この結果には到達できない．第二ベリアル項よりも  $1/4$  だけべきが大きい．重なり濃度付近では  $\phi \sim 10^{-3}$  くらいなので，このべきの差は小さいが無視できない．上の結果は

$$\frac{\pi \xi^d}{k_B T} = C \quad (2.82)$$

という形にまとめられる．ここで  $d = 3$  は空間の次元数， $C$  は 1 の大きさの数定数である．左辺は，一辺が相関長  $\xi$  の長さの領域の中に蓄えられている自由エネルギーを熱運動の自由エネルギー  $k_B T$  と比較した無次元量である．これと，理想溶液に対する van't Hoff の法則  $\pi V = N k_B T$  ( $V$  は全体積， $N$  は高分子の鎖の数) とを比較すると，高分子 1 本あたりの体積  $V/N$  が準濃厚溶液では相関体積  $\xi^3$  に置きかわっていることがわかる．この結果を des Cloizeaux (デクロワゾー) のスケーリング則という．

### 2.4.5 分子運動 (ラウス運動とレプテーション)

図 3.19 にしめしたプロブモデルをながめながら，準濃厚領域で高分子がどのような運動をするか考えてみよう．まず，高分子はお互いに絡まりあっているので，自由に動くことができない．絡まり合いによる束縛条件は，(微小な)連続変形に対しては一定に保たれるので，このような性質を研究する幾何学の一分野であるトポロジーの名にちなんで，トポロジー的制限とよばれている．

今，体系中に局所的に高分子の濃度の乱れ (濃淡) が生じたとする．高分子は濃度の薄い領域を埋めるように移動しようとするが，トポロジー的制限があるために，分子全体が移動するのは不可能である．しかし，各プロブはとなりのプロブにつながった両端のセグメントの部分を固定したまま変位することができるので，プロブの移動により濃度を一様な状態にもどすことができる．このようなプロブの移動は，半径  $\xi$  の剛体球が溶媒中を拡散することと同じ現象とみなされるので，濃度拡散の係数  $D_c$  は Einstein の関係式から

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0\xi} = D_0\tau^{1/4}\phi^{3/4} \quad (2.83)$$

で与えられるはずである．ここで， $D_0 \equiv k_B T / 6\pi\eta_0 a$  はセグメントの自己拡散定数， $\eta_0$  は溶媒の粘性率である．このように，鎖全体が絡まりあったまま濃度調節のために揺れるような運動のモードを共同拡散のモード (あるいはゲルモード) といい，拡散定数  $D_c$  を共同拡散定数という．共同拡散定数は，希薄溶液中の高分子の拡散定数  $D = k_B T / 6\pi\eta_0 R_H$  ((3.22) 式) をもとにして，スケーリングの仮定

$$D_c = D \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^m \quad (2.84)$$

をし，これが  $\phi > \phi^*$  で分子量に依存しないという条件からも導くことができる．高分子のもうひとつの運動の可能性としては，プロブが数珠つなぎになったままトポロジー的制限により閉じ込められた管状の領域 (チューブとよぼう) にそってヘビやミミズがはうように移動するモードがある (図 3.20)．プロブは  $n/g_\phi$  個あるので，チューブの全長は  $L_t = n\xi/g_\phi$  である．ひとつのプロブに溶媒からはたらく摩擦抵抗の抵抗係数は  $\zeta_b = 6\pi\eta_0\xi$  であるから，チューブにそった移動に対する全抵抗係数は  $\zeta_b n/g_\phi$  となる．したがって，チューブにそう自己拡散運動の拡散定数  $D_t$  は

$$D_t = k_B T / (n\zeta_b/g_\phi) \quad (2.85)$$

で与えられる．チューブの全長は  $L_t$  なので，分子が  $L_t$  だけ移動して最初のチューブが消えてしまうまでに要する時間は  $\tau_t = L_t^2/D_t$  である．この時間の中に分子はチューブにそって  $L_t$  だけ移動しているが，この移動を空間的にみると，分子の重心は慣性半径  $R$  だけ並進しているにすぎない．したがって，拡散定数に関する基本表式 (3.19) を適用すると，高分子の並進運動の拡散定数  $D_{rep}$  は，

$$D_{rep} = R^2/\tau_t \quad (2.86)$$

となるはずである．このように，高分子が障害物を避けながらチューブにそってヘビがはうように運動するモードをレプテーションという<sup>\*3</sup>．添え字の rep はレプテーションモードを表している．これまでに得た結果  $g_\phi = (\tau^{1/3}\phi)^{-5/4}$  および  $R^2 = (na^2)(\tau/\phi)^{1/4}$  を代入すると

$$\tau_t = \tau_0 n^3 \phi^{2/3} \tau^{3/2} \quad (2.87)$$

$$D_{rep} = D_0 n^{-2} \phi^{-7/4} \tau^{-4/5} \quad (2.88)$$

となる．ここで  $D_0$  はセグメントの拡散定数， $\tau_0 \equiv a^2/D_0$  はセグメントがそのサイズ  $a$  だけ移動するのに要する時間（マイクロな緩和時間）である．時間  $\tau_t$  はレプテーションによる緩和時間で，分子量の 3 乗に比例して長くなる，つまり運動がスローになることがわかる．また，レプテーションによる拡散定数  $D_{rep}$  は分子量の 2 乗に逆比例して小さくなる．

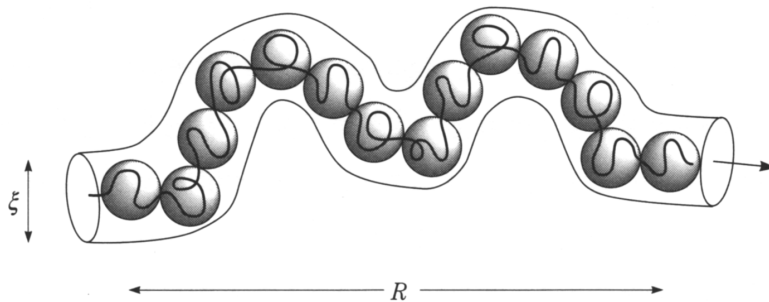


図 2.21 相関長と同じくらいの直径をもつ曲がりくねったチューブの中を運動する高分子

<sup>\*3</sup> レプテーション (reptation) の語源は爬虫類 (reptile) である．ヘビやトカゲがはって移動するようすに似ているので，このように命名された．