

高分子溶液における溶媒和効果の理論

松山明彦

①

博士論文

高分子溶液における溶媒和効果の理論

東京大学大学院工学系研究科

物理工学専攻

松山明彦 ( 8 7 1 4 0 )

1 9 9 1 年 2 月

指導教官 岡野光治教授

博士論文題目：高分子溶液における溶媒和効果の理論

— 目次 —	ページ
要旨	I - IV
第1章 序論	
1.1 研究目的	1
1.2 本論文の構成	3
1.3 下限臨界共溶温度を持つ溶液	4
1.4 高温側で凝縮する高分子鎖	17
1章の参考文献	20
第2章 溶媒和が引き起こす下限臨界共溶温度の理論	
2.1 はじめに	22
2.2 高分子溶液における溶媒和モデルの記述	25
2.3 会合定数の導出	33
2.4 溶媒和と相分離	37
2.5 相互作用パラメーターと混合熱	42
2.6 計算結果：閉曲線型、砂時計型相図	48
2.7 モデル計算：下限臨界共溶温度近傍の熱力学的物性	58
2.8 水溶性高分子溶液の相図との比較	72
2.9 まとめ	80
2章の参考文献	83



第3章	溶媒和が引き起こす孤立鎖の形態転移の理論	
3.1	はじめに	86
3.2	溶媒分子と水素結合する高分子鎖の自由エネルギー	88
3.3	高分子鎖の膨張因子と温度の関係式の導出	91
3.4	計算結果：溶媒和が引き起こすコイル・グロビュール転移	95
3.5	PNIPAM鎖の形態転移の実験との比較	105
3.6	まとめ	108
	3章の参考文献	110
第4章	溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移の理論	
4.1	はじめに	112
4.2	溶媒と水素結合するゲルの体積と温度の関係式	113
4.3	計算結果：溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移； PNIPAMゲルの体積相転移の実験との比較	118 126
4.4	まとめ	128
	4章の参考文献	129
第5章	結語	130
謝辞		132



## 論文の内容の要旨

論文題目 高分子溶液における溶媒和効果の理論

氏 名 松 山 明 彦

水素結合の様な強い相互作用が起こる溶液では、しばしば閉曲線型相図や下限臨界共溶温度(LCST: Lower Critical Solution Temperature)を持った相図が観測される。代表的例として、低分子系では nicotine/water, guaiacol/glycerine, 高分子系では polyethylene oxide/water などがある。これらの低分子溶液で観測されているLCSTの出現機構は、Walker, Vauseらによってまとめられた様に、異なる分子間の水素結合が高温側で切れることによって出現すると理解されている。

従って、水素結合の様な強い相互作用が支配的な高分子溶液で観測されるLCSTは、高分子と溶媒分子の水素結合(溶媒和、水和)が本質的であることが予想される。溶媒和という物理的現象を取り入れた高分子溶液の理論的研究は少なく、今だその全貌は明らかにされていない。

本研究は、溶媒和が支配的な高分子溶液の相分離挙動を記述するための統計力学的理論を構築し、その熱力学的物性(相図・相互作用パラメーター・混合熱・混合エントロピーなど)について分子論的に考察することを目的とする。また、溶媒和は高分子鎖の形態やゲルの体積相転移においても重要な要因になること

が予想される。本研究の後半では鎖の形態と溶媒和の関係について考察し、高温側で凝縮する高分子やゲルの体積相転移についての機構を明らかにする。溶媒和という局所的な秩序形成が繰り広げる、相転移現象について注目する。

高分子溶液の Flory-Huggins 格子理論を基礎として、高分子と溶媒分子間の水素結合形成を会合平衡として取り入れた。本研究のモデル高分子鎖は、溶媒分子と水素結合出来る官能基を持っている。官能基は例えば、水溶性高分子鎖が持つ  $-OH$ 、 $>C=O$ 、 $-NH-$  などである。理論が持つパラメータは5個である：高分子のセグメント数 ( $n$ )、高分子上の官能基数 ( $f$ )、高分子-溶媒分子間の分散力エネルギー ( $\chi$ )、鎖上の官能基と溶媒分子間の水素結合エネルギー ( $\delta \epsilon_e$ )、水素結合形成によるエントロピー損失 ( $\delta s_e$ )。

この様なモデル系を考えることによって、高分子溶液における溶媒和のモデルを構築した。本研究の主な結果をまとめる：

(1) 高分子と溶媒分子間で起こる水素結合の様な物理的結合は、閉曲線型や砂時計型などの、特徴ある相図を引き起こす主要な要因となる。相溶性はその水素結合エネルギーと、エントロピー損失の競合の観点において理解しなければいけない。溶媒和によって引き起こされた LCST は、閉曲線型共存曲線の低温側の一部分である。

(2) 溶媒和が支配的な高分子溶液の Flory-Huggins の現象論的相互作用パラメータを、分散力エネルギー項と溶媒和項の和という形に導いた。前者は常に正の値を持つが、後者は温度・濃度の関数として与えられる。また、そのエンタルピー項とエントロピー項を導出した。LCST に対するテータ温度 ( $\theta_1$ ) 近傍で、 $\chi_{\mu 0}$  (溶媒の化学ポテンシャルで定義されている相互作用パラメータ) は濃度の関数として極小値をもち、高濃度・低温側で  $\chi_{\mu 0} < 0$  になる極良溶媒領域が現れる。

(3)  $\theta_1$  温度近傍では、混合熱・混合エントロピー共に負になる。高分子と溶

媒分子間の水素結合形成が混合熱を負にし、また溶媒和という秩序形成が負の混合エントロピーを生成させる。

(4)本研究で構築した理論は、水溶性高分子溶液で観測されている閉曲線型やLCST型相図の出現機構に対して、高分子と水分子間の水素結合が重要な因子となることを指摘する。

図1は polyethylene oxide (PEO)/water 系で観測されてい

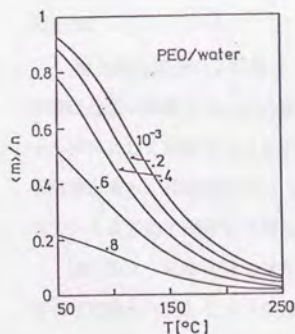


図2. 高分子 (PEO) 上に結合した溶媒 (水) 分子の平均数  $\langle m \rangle$  の温度依存性。高分子の濃度を変えてある。

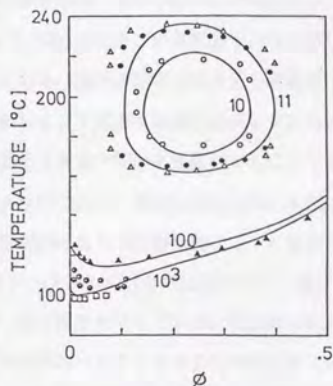


図1. PEO/waterで観測された閉曲線型共存曲線と理論の比較。縦軸は温度、横軸は高分子の体積分率。実線は理論から得られた共存曲線。図中の数字は計算で用いた鎖のセグメント数 ( $n$ )。PEOの分子量:  $\circ$  (2180),  $\bullet$  (2270),  $\triangle$  (2290),  $\blacktriangle$  (8000),  $\ominus$  ( $14.4 \times 10^3$ ),  $\oplus$  ( $21.2 \times 10^3$ ),  $\square$  ( $1020 \times 10^3$ )。

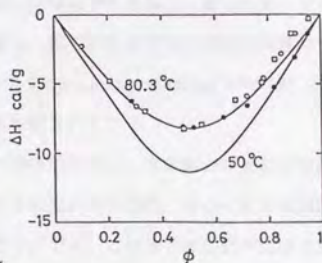


図3. 80.3°Cにおける PEO の水溶液の混合熱と理論計算の比較。PEO の分子量:  $\square$  (5000),  $\circ$  (3000),  $\bullet$  (300)。



る相図と理論曲線(共存曲線)の比較を示す。図中の数字は計算に用いた鎖のセグメント数を示す。図2は高分子(PEO)に結合した溶媒分子(水)の平均数  $\langle m \rangle$  を、温度に対して計算した結果である。図中の数字は高分子の濃度を示す。温度増加につれて、平均溶媒和数がLCST近傍で急激に減少しているのが解る。これらの解析は、PEO上の酸素分子と水分子間の水素結合がLCSTを引き起こしているということを指摘するものである。温度が高くなると水素結合が切れ、水は高分子に対してより貧溶媒的になり相分離が起こる、と理解することが出来る。図3は混合熱の実験データ(80.3℃)との比較を示す。高分子と溶媒分子間の水素結合エネルギーが、混合熱を負にしている。低温側(50℃)では溶媒和数が増加するから混合熱は負の方向へ大きくなることが示されている。

(5) 溶媒分子と水素結合する高分子鎖やゲルの膨張因子と温度の関係式を得た。低温側では溶媒和した溶媒分子が、鎖のセグメント間の有効的な排除体積を大きくする。従って、溶媒和は低温側で高分子鎖を膨潤させる主要な要因となる。

(6) 温度を溶液のLCSTへ向けて低温側から増加させると、 $\Theta$ 温度近傍で鎖は急激に凝縮する。この挙動は、溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移として理解することが出来る。同じことがゲルの体積相転移についても結論出来る。理論が水中の poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) で観測されている高温側で凝縮する相転移と比較されている。

以上のように本研究で構築した溶媒和理論は、水素結合が支配的な高分子溶液で観測されたLCST型相図やその熱力学的物性、さらに鎖の形態転移の機構について分子論的に説明することができ、これまでの定性的理解に対しての理論的根拠を与えることが出来た。また本研究で得られた理論式は官能基数を  $f=0$  とすれば、元の Flory-Huggins 格子理論に帰着するので、理論的対応関係や溶媒和効果の項が明白に理解することが出来る。

## 第1章 序論

### 1.1 研究目的

水素結合の様な強い相互作用が起こる溶液では、しばしば閉曲線型や下限臨界共溶温度 (LCST: Lower Critical Solution Temperature) をもった相図が観測されている。代表的な例として低分子系では nicotine/water, guaiacol/glycerine, 高分子系では polyethylene oxide/water, polyvinyl methyl ether/water などがある。これらの溶液で観測された LCST の出現機構は、Walker, Vause らによってまとめられたように、異なる分子間の水素結合が高温側で切れることによって出現すると理解されている。

従って、水素結合の様な強い相互作用が支配的な高分子溶液で出現する LCST は、高分子と溶媒分子間の水素結合 (溶媒和・水和) が本質的であることが予想される。溶媒和という物理的現象を取り入れた高分子溶液の理論的研究は少なく、今だその溶液の全貌は明らかにされていない。

本研究は、溶媒和が支配的な高分子溶液の相分離挙動を記述するための統計力学的理論を構築し、その熱力学的物性について考察することを目的とする。溶媒和という局所的な秩序形成が、巨視的な溶液物性にどのように反映されるかに注目する。水溶性高分子溶液で観測されている下限臨界共溶温度を持った相図や閉曲線型相図の出現機構について、高分子と水分子間の水素結合 (水和) の観点にそって理論的に考察していく。また水和は特に水溶性高分子鎖の形態や、ゲルの体積などにおいても重要な因子になることが予想される。本研究の後半では、鎖の形態と溶媒和の関係について考察し、高温側で収縮する高分子鎖やゲルの体積相転移についての機構を明らかにする。

溶媒和は古典的概念である。しかしながら高分子上に溶媒分子が水素結合するという、一種の機能を持った高分子は近年機能性高分子と呼ばれ、実験、理論の両面から注目を集めている。また新素材などの工学的分野に於いても注目を集めている。様々な機能を持った高分子の最も基本的な機能は溶媒和であると思う。本研究をきっかけとして益々の理解を期待する。

本研究の全体的テーマは高分子溶液の相分離や高分子鎖の形態における溶媒和の効果を明らかにすることである。溶媒和が引き起こす相転移現象として、相分離、形態転移、ゲルの体積転移について考察する。



## 1.2 本論文の構成

水素結合する多くの2成分溶液で下限臨界共溶温度を持った相図、閉曲線型相図、砂時計型相図など特徴ある相図が観測されている。1章ではこれらの相図の実験例やその機構についての定性的説明についてまとめる。特に高温側で相分離したり、凝縮する高分子鎖の例を示し2章以下の理論的考察の目標とする現象について取り上げる。

2章では溶媒分子と水素結合する高分子溶液の統計力学的理論を構築しその熱力学的物性（相分離、相互作用パラメター、混合熱、浸透圧など）について考察を行う。またPEO/水系で観測された閉曲線型相図やLCST型相図との比較を行い、相分離と水和現象について考察する。

3章では高分子鎖の形態に溶媒和がどの様に反映されるかについての考察が行われている。溶媒と水素結合する高分子鎖の膨張因子と温度の関係公式が導かれている。理論が、高温側で凝縮するPNIPAM鎖の形態転移の実験と比較されている。

4章では非イオン性ゲルの体積相転移に溶媒和のモデルを応用する。高温側で凝縮するPNIPAMゲルの体積相転移の実験との比較を行う。

5章では全体のまとめを行う。  
本研究は溶媒和と相転移という1つの一貫したテーマの元に考察が行われている。

### 1.3 下限臨界共溶温度を持つ溶液

溶液はある温度、濃度の範囲で相分離する。相分離は溶液で見られる相転移現象の1つである。ある与えられた外的条件で相分離するか相溶するかは分子間の相互作用についての情報を得る上でも重要になる。多くの2成分溶液に於いては、高温側で溶液は相溶しているが温度の減少につれてある温度で相分離が起こる。この温度以上では任意の組成に対して相分離が起こらないのでこの温度のことを上限臨界共溶温度 (UCST: Upper Critical Solution Temperature) と呼ぶ。

しかしながら、さらに温度を下げるとある温度以下で再び相溶する溶液が発見されている。この温度以下では任意の組成に対して相分離が起こらないので、この温度のことを下限臨界共溶温度 (LCST: Lower Critical Solution Temperature) と呼び、UCSTとLCSTの両方を持った共存曲線のことを閉曲線型共存曲線 (Closed-Loop Coexistence Curve) と呼ぶ。閉曲線型相図を持つ溶液で共通していることは後述するように、異なる分子間で水素結合が起こっていることである。

閉曲線型相図についての説明を最初に与えたのは、Hirschfelder, Stevenson, Eyring<sup>1</sup> の3人で1937年のことである。彼らは異なる分子間の水素結合形成と van der Waals 引力の2つの相互作用の競合の観点によって説明した。最近、Walker, Vause<sup>2</sup> らによってこれらの定性的な詳しい事情がまとめられている: 高温側では混合エントロピーが支配的であるので溶液は相溶している。温度の減少と共にエントロピー項が抑えられ、同種分子間の van der Waals 引力や近距離斥力に起因した溶媒-溶質間の交換相互作用の正の寄与が支配的となり、UCST以下で相分離する。さらに温度を下げると異なる分子間の水素結合形成が支配的となり、LCST以下で再び溶液は相溶するように

なる。水素結合は互いの分子の方向性に強く依存した相互作用で、低温側で自由エネルギー的に安定となり、水素結合することで分子の自由度は著しく低下する。したがって高温側の相分離状態よりも低温で相溶している方が系全体のエントロピーは減少しているのである。

閉曲線型相図は低分子溶液、両親媒性分子溶液、高分子溶液、など様々な溶液において観測されている。しかしながら、高分子溶液における閉曲線型相図のUCSTは、かなり高温側に存在するので実験的に観測された例は少なく、通常室温近傍のLCSTだけが観測されている。閉曲線型相図の代表的実験例を以下に示す。





低分子溶液:

図1.1は nicotine/water<sup>3</sup> 系で観測された閉曲線型相図を示す。横軸は水のモル分率縦軸は温度を示す。この系は閉曲線型相図の最初の実験例である。UCSTが 210℃、LCSTが 61℃に存在する。閉曲線で囲まれた領域が2相分離の領域である。図1.2(a)は guaiacol/glycerine<sup>4</sup>、図1.2(b)は m-toluidine/glycerine<sup>5</sup> の2成分溶液で観測された閉曲線型相図である。溶液を構成している分子によって閉曲線の大きさが異なる。これら低分子系の相図は、Ising モデルを用いた磁性体と溶液のアナロジーによって理論的に再現されている<sup>6-7</sup>。

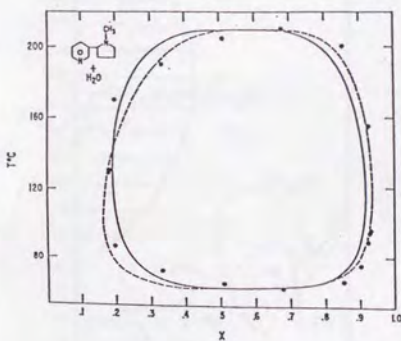


図1.1. nicotine/water 系の  
閉曲線型共存曲線<sup>3</sup>。

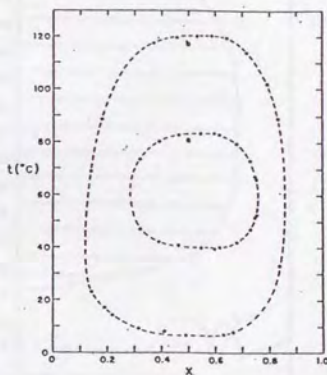


図1.2.

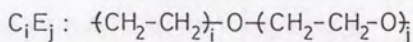
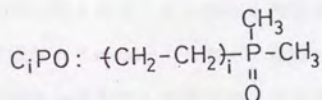
(a) guaiacol/glycerine<sup>4</sup>

(b) m-toluidine/glycerine<sup>5</sup>

の閉曲線型共存曲線。

両親媒性分子の水溶液:

図1.3は Dimethyl-n-alkylphosphineoxide( $C_iPO$ )/water、図1.4は Alkylpolyoxyethyleneglycolmonoether( $C_iE_j$ )/water で観測された閉曲線型相図<sup>\*</sup>を示す。分子構造は各々



である。

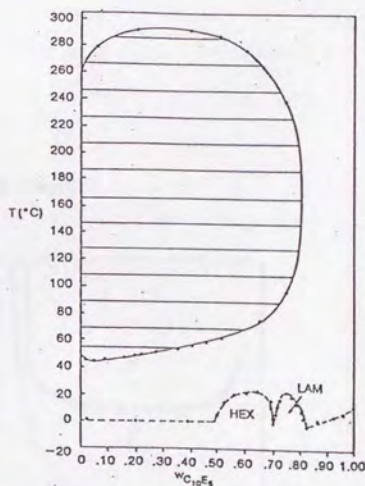
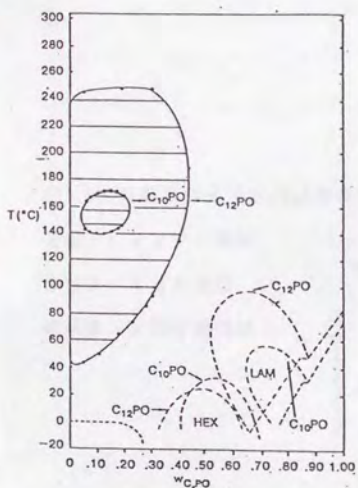


図1.3. 両親媒性分子( $C_{10}PO$ )と( $C_{12}PO$ )の水溶液の相図<sup>\*</sup>。斜線領域が2相分離領域を示す。

図1.4. 両親媒性分子( $C_{10}E_5$ )の水溶液の相図<sup>\*</sup>。斜線領域が2相分離領域を示す。2つの液晶相は六方晶相とラメラ相を示す。

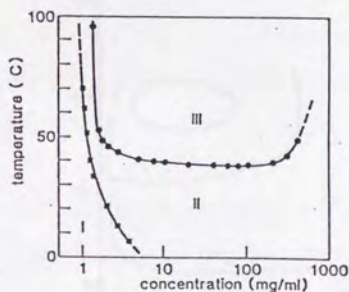
また、この系の特徴としてある濃度でミセルが形成されるのであるが、その臨界ミセル濃度曲線が濃度-温度平面上で右下がりになっている<sup>9</sup>。図1.5に示すようにⅠの領域は分子がモノマーで存在しているが、Ⅱの領域ではミセルが形成される。Ⅲの領域では相分離が起こっている。臨界ミセル濃度曲線が右下がりになっているため、例えば、濃度を 5mg/ml に固定して低温側から温度を上げて行くとⅠ→Ⅱ→Ⅲへと移行する。LCST近傍のⅡの領域ではミセルが形成されている。したがって温度が高くなるにつれて、親水基と水分子間の水素結合が切れてLCST以上で巨視的な相分離が起こると理解することができる<sup>10</sup>。また低温、高濃度側で六方晶相やラメラ相と呼ばれる液晶相が形成される。

図1.5. 両親媒性分子( $C_{8}E_4$ )の水溶液の相図<sup>9</sup>。

領域Ⅰ：モノマー領域

領域Ⅱ：ミセル溶液

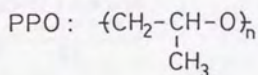
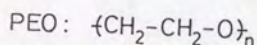
領域Ⅲ：2相分離領域





高分子溶液:

図1.6は Malcolm, Rowlinson<sup>11</sup> によって観測された polyethylene oxide(PEO)/water, polypropylene oxide(PP0)/waterの相図を示す。分子構造は各々



である。分子量 5000 の PEO の相図は LCST しか観測されていないが、分子量 3000 では閉曲線型相図が観測されている。PEO は前述した両親媒性分子 C<sub>12</sub>E<sub>3</sub> の親水基から構成されている分子である。右下の曲線は固体-液体の境界線を示す。またこの系の混合熱は図1.7に示すように負(発熱系)になる。

図1.6.

PEO 及び PPO/水の相図<sup>11</sup>。

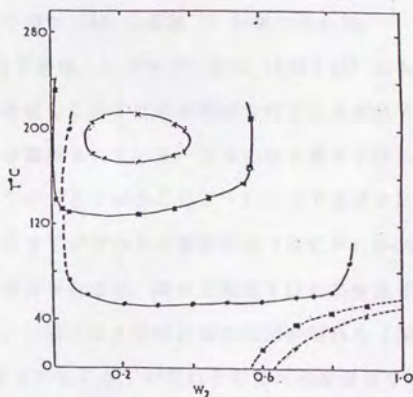
■ PEO (分子量5000)

× PEO (分子量3000)

● PPO (分子量400)

右下の曲線は固-液境界。

横軸は高分子の重量分率。



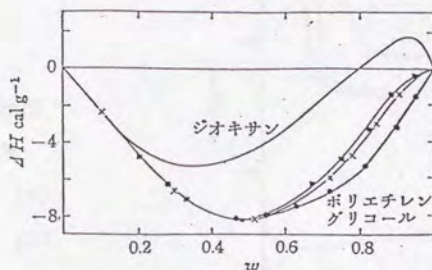


図1.7. 80.3°CにおけるPEOの水溶液、及びPEOと分子構造の似ているジオキサンの水溶液の混合熱<sup>11</sup>。横軸は高分子の重量分率。ジオキサンの水溶液は温度20°C。

その後いろいろな分子量を持つPEOの相図<sup>12</sup>が調べられた。

図1.8にその結果を示す。PEOの分子量は、 $2.18 \times 10^3$  から  $1020 \times 10^3$  のものが用いられた。分子量の大きい場合はLCSTだけが観測されているが分子量を小さくしていくと閉曲線型相図が観測されている。さらに分子量を下れば閉曲線型相図のUCSTとLCSTの差 $\Delta T \equiv UCST - LCST$ はゼロに近づき、ある分子量でLCSTとUCSTが交わる2重臨界点(DCP: Double Critical Point)が現れることが期待されるが、高分子溶液ではまだ観測されていない。溶媒を *t*-butylacetate に変えると砂時計型の相図が現れる(図1.9)。分子量の小さい場合、UCSTとLCSTが現れその間の温度領域では相溶しているが分子量の増大と共にLCSTは低温側に、UCSTは高温側に移行している。砂時計型の相図は分子量の大きな場合に現れる。

図 1.8.

PEO/水の相図<sup>12)</sup>。

PEOの分子量:

$1020 \times 10^3$  (×);

$21.2 \times 10^3$  (○);

$14.4 \times 10^3$  (▲);

$8.0 \times 10^3$  (▽);

$2.29 \times 10^3$  (●);

$2.27 \times 10^3$  (△);

$2.18 \times 10^3$  (+).

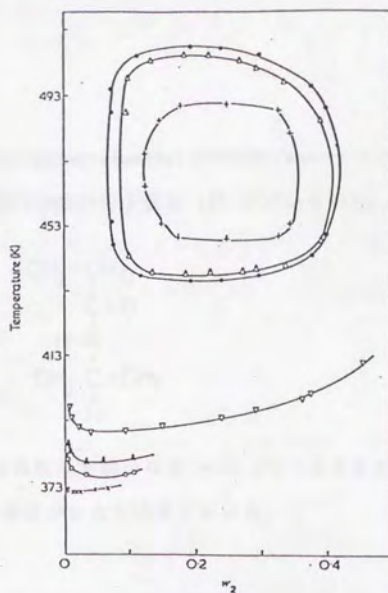


図 1.9.

PEO/t-butyl acetateの相図<sup>12)</sup>。

PEOの分子量:

$719 \times 10^3$  (▼);

$21.2 \times 10^3$  (○);

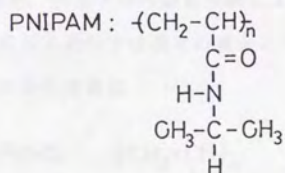
$14.4 \times 10^3$  (△);

$8.0 \times 10^3$  (▽).





図1.10は poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)/water<sup>13</sup> で観測された LCST 型相図を示す。PNIPAM 鎖の分子量は  $10^6$  が用いられた。分子構造は



である。この系のテータ温度は光散乱実験から  $\theta_L = 30.5^\circ\text{C}$  であることが報告されている<sup>14</sup>。LCST と  $\theta_L$  温度がかなり接近している。

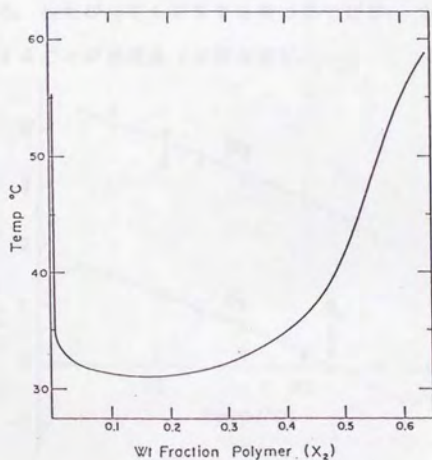
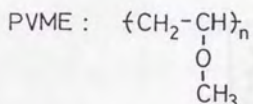


図1.10. PNIPAM/water<sup>13</sup> で観測された LCST 型相図。分子量:  $10^6$ 。

近年、LCST型相図をもつ polyvinyl methyl ether [PVME] / water の LCST 近傍におけるモノマー間の 2 体、3 体相互作用係数 ( $B_1$ ,  $B_2$ ) の温度依存性が、中性子小角散乱実験により報告された<sup>15)</sup>。図1.11はその結果を示す。LCST 近傍では温度の減少につれて  $B_1$ 、 $B_2$  は増加していることが解る。PVME の分子構造は



である。温度の低下につれて、水和水の数が増加するのでモノマー間の排除体積は増える。したがって LCST を持つ系では  $B_1$ 、 $B_2$  は負の温度依存性を示すと理解することが出来る (2 章参照)。

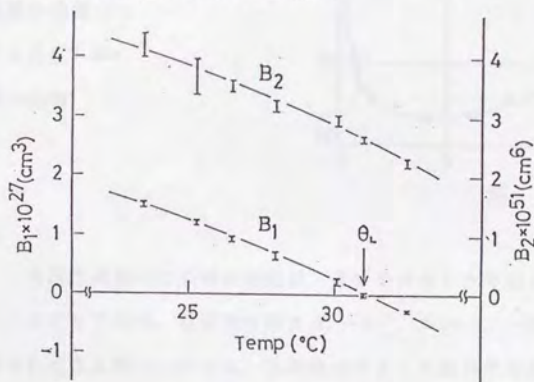
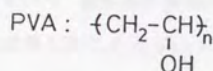


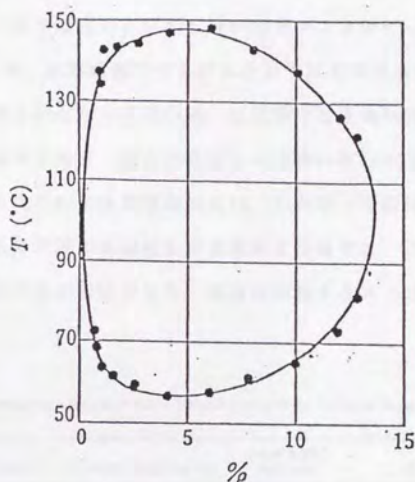
図1.11. PVME/water の LCST 近傍におけるモノマー間の 2 体、3 体相互作用係数 ( $B_1$ ,  $B_2$ ) の温度依存性<sup>15)</sup>。

図1.12は polyvinyl alcohol (PVA) の部分アセチル化物/water<sup>16</sup> で観測された閉曲線型共存曲線を示す。PVAのアセチル化度6.8%の水溶液である。PVAの分子構造は



である。

図1.12.  
PVAの部分アセチル化  
物水溶液の相図<sup>16</sup>。  
アセチル化度6.8%  
分子量140000



水溶性高分子に共通の特徴は、高分子が水と水素結合できる官能基を持っていることである。官能基は例えば  $-O-$ ,  $>C=O$ ,  $-NH-$  などである。官能基をたくさん持っていて、水素結合によって高分子が結晶化したりするため相溶しない場合もある<sup>17</sup>。しかしながら、ここで紹介した水溶性高分子は Walker, Vause らによってまとめられたように、異なる分子間の水素結合（高分子の親水基と水分子間の水素結合：溶媒和）が低温側で安定になっているため相溶していると理解することができるであろう。



水素結合の様な強い相互作用は、赤外分光法などにより精度よく測定することができる<sup>18-19</sup>。表1.1はN-置換アミド中のカルボニル基 ( $>C=O$ ) と水の間の水素結合エネルギー ( $\Delta H^\circ$ ) とエントロピー損失 ( $\Delta S^\circ$ ) の測定結果を示す<sup>19</sup>。置換基の種類によって相互作用の値は異なるが、どれもエネルギー的には得をしているが、エントロピー的には損をしていることがわかる。水素結合の様な強い相互作用が分子間で起こると、分子の自由度は著しく低下していることが解る。結合していない分子は自由に回転し高い配向エントロピー (orientational entropy) をもつが、水素結合でつながれた分子は非常に低い配向エントロピーをもつ。この差が  $\Delta S^\circ$  となって現れる。低温側では水素結合によって得をするエネルギーが自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) に大きい寄与を与えるので、エントロピーが低下したことによる影響は少ない。したがって低温では水素結合が安定となる。異なる分子間の水素結合が支配的な溶液では、この様な事情で低温側で溶質-溶媒会合体が安定となり、溶液は相溶するようになる<sup>2</sup>。

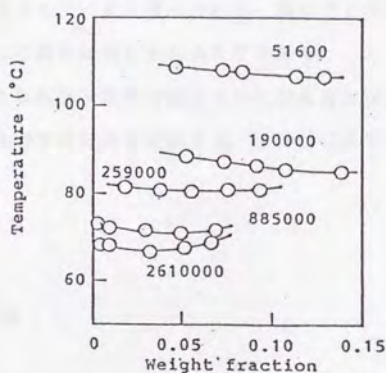
TABLE II: Thermodynamic Parameters for 1:1 Hydrogen Bond Formation between a Water Proton and the Carbonyl Oxygen of *N,N*-Disubstituted Amides

Amide	$K, M^{-1} (25^\circ)$	$-\Delta H^\circ, \text{kcal/mol}$	$-\Delta G^\circ (25^\circ), \text{kcal/mol}$	$-\Delta S^\circ (25^\circ), \text{eu}$
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	$4.39 \pm 1.74^a$	$3.20 \pm 0.68^b$	$0.88 \pm 0.24^c$	$7.78 \pm 3.08^d$
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	$8.66 \pm 2.45$	$3.17 \pm 0.41$	$1.28 \pm 0.17$	$6.33 \pm 1.94$
<i>N,N</i> -Dimethylpropionamide	$5.08 \pm 2.31$	$3.69 \pm 0.56$	$0.96 \pm 0.27$	$9.14 \pm 2.78$
<i>N,N</i> -Dimethylbutyramide	$5.72 \pm 1.03$	$4.03 \pm 0.63$	$1.03 \pm 0.11$	$10.07 \pm 2.48$
<i>N,N</i> -Dimethylisobutyramide	$5.91 \pm 2.31$	$4.30 \pm 0.80$	$1.05 \pm 0.23$	$10.88 \pm 3.45$
<i>N,N</i> -Dimethylisovalerylamide	$5.45 \pm 1.61$	$4.74 \pm 0.83$	$1.00 \pm 0.17$	$12.55 \pm 3.35$
<i>N,N</i> -Dimethylbenzamide	$3.03 \pm 0.97$	$7.57 \pm 0.51$	$0.66 \pm 0.19$	$23.18 \pm 2.35$
<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylphenylacetamide	$4.89 \pm 1.26$	$5.71 \pm 1.24$	$0.94 \pm 0.15$	$16.02 \pm 4.66$
<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylacetamide	$6.49 \pm 1.48$	$4.45 \pm 1.04$	$0.81 \pm 0.13$	$12.22 \pm 3.92$
<i>N</i> -Methylacetanilide	$5.21 \pm 0.79$	$3.78 \pm 0.51$	$0.98 \pm 0.09$	$9.42 \pm 2.00$

近年、ポリスチレンの側鎖にOH基をつけた poly(4-hydroxystyrene) [PHS] /isobutyl acetate<sup>20</sup> においてLCST型相図が観測されている。図1.13はその結果を示す。光散乱測定から、LCSTに対するテータ温度は $\theta_1 = 61^\circ\text{C}$ にある。この系も PHS と溶媒分子間に、水素結合のような強い相互作用が存在していることが指摘されている。

図1.13.

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)  
/アセテート系の相図<sup>20</sup>。



このように高分子と溶媒分子間の水素結合形成(溶媒和)は、LCSTを引き起こす普遍的な現象として位置づけることが出来るであろう。このことを理論的に証明するため、2章では溶媒和のモデルの構築を行い、高分子溶液における溶媒和効果はLCST型相図や閉曲線型相図を引き起こす主要な要因となることを示す。

LCSTをもつ溶液の熱力学的条件について簡単な議論をしておく。  
混合による自由エネルギー変化は

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

で与えられる。もし  $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$  であれば高温側で必ず  $\Delta F < 0$  となる。即ち高温で相溶しやすい傾向をもつ。これは高温で相溶する U C S T 型の相図の持つ熱力学的条件である。逆に混合によりエントロピーが減少したり ( $\Delta S < 0$ ) 混合熱が負 ( $\Delta H < 0$ 、発熱系) であれば、高温側で必ず  $\Delta F > 0$  となる。即ち高温側で相溶しにくいことを示す。 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$  は L C S T 系の熱力学的条件である。混合により負のエントロピーが生じるのは、高分子 (溶質分子) 上に溶媒分子が凝縮して秩序構造をとっていると考えられる。高分子と溶媒分子間に水素結合が起こっていればこの条件は満たされるはずである。

2 章ではここで紹介したような高分子溶液で観測された閉曲線型相図や砂時計型相図を記述するための統計力学的理論を構築する。また L C S T 近傍の熱力学的物性について考察する。

#### 1.4 高温側で凝縮する高分子鎖

1.3 節で見た様な閉曲線型相図や砂時計型相図を持った高分子溶液の十分希薄な領域での孤立高分子鎖の形態は、溶液の相図と密接な関係があることが予想される。しかしながら閉曲線型相図の U C S T は十分高温にあるので、実験的には L C S T 近傍に注目が置かれている。

L C S T 型相図をもつ高分子溶液を低温側から L C S T へ向けて温度を増加させると溶液は良溶媒系から貧溶媒系へと移行する。従って孤立高分子鎖の広がり半径は温度の増加につれて減少することが予想される。

近年、L C S T 型相図を持つ水中の PNIPAM 鎖の形態転移<sup>21</sup> が報告された。図 1.14 はその結果を示す。白丸 (○) が PNIPAM 鎖の慣性半径、黒丸 (●) はその流体力学的半径を示す。温度増加につれて鎖は膨張した状態から凝縮し



た状態へ、ある温度を境として急激に変化しているのが解る。この境目の温度はLCSTに対するテータ温度 ( $\theta_1 = 30.5^\circ\text{C}$ ) に対応している。この広がり半径の温度に対する負の依存性は、シクロヘキサン中のポリスチレン鎖の形態転移<sup>22</sup>とは全く逆の現象である。またPNIPAM鎖を架橋したPNIPAMゲルの体積相転移<sup>23</sup>も報告されている(図1.15)。低温側ではゲルは膨潤しているが高温側では収縮している。33.5°C近傍で不連続な体積相転移が観測されている。またヒステリシス現象も観測された。

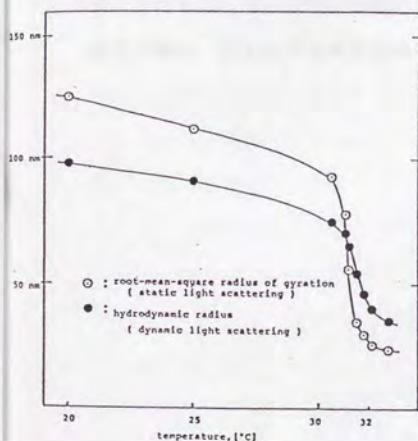


図1.14.

極希薄溶液(濃度:  $1.264 \times 10^{-5}$  g/g)  
における PNIPAM 鎖の慣性半径  
の温度依存性<sup>21</sup>。

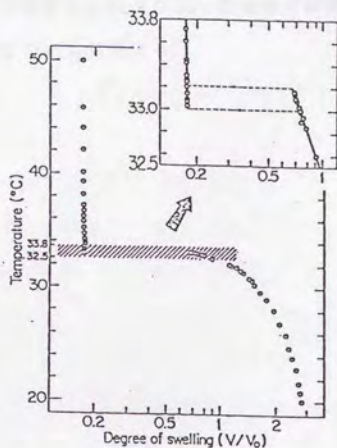


図1.15.

PNIPAMゲルの膨潤曲線<sup>23</sup>。

通常、高温側ではセグメント間の排除体積効果によって鎖は膨張した状態にあり、温度の減少につれて同種分子間の引力 (van der Waals 引力) が支配的となり凝縮するようになる。この過程は排除体積相互作用の観点に沿った多くの理論<sup>24</sup> によって説明されているが、ここでみた PNIPAM 鎖は高温側で凝縮する。この高温で凝縮する鎖の機構については、先で述べたように高分子と溶媒分子間の水素結合形成が重要な因子になることが予想される。

3 章、4 章では溶媒和が鎖の形態やゲルの体積にどのように反映されるかに注目する。そして PNIPAM 鎖の実験で報告されたような、高温側で凝縮する高分子鎖や、ゲルの体積相転移の機構について考察する。

## 1 章の参考文献

- (1) J.D.Hirschfelder, D.Stevenson, and H.Eyring, J.Chem.Phys. 5, 896 (1937).
- (2) J.S.Walker and C.A.Vause, Sci.Am. 256, No.5, 90 (1987).
- (3) C.S.Hudson, Z.Phys.Chem. 47, 113 (1904). (図は Ref.(7) から転載した。)
- (4) B.C.McEwan, J.Chem.Soc.(London) 123, 2284 (1923). (図は Ref.(6) から転載した。)
- (5) R.R.Parvatiker and B.C.McEwan, J.Chem.Soc.(London) 125, 1484 (1924). (図は Ref.(6) から転載した。)
- (6) J.C.Wheeler, J.Chem.Phys. 62, 433 (1975).
- (7) G.R.Andersen and J.C.Wheeler, J.Chem.Phys. 69, 3403 (1978).
- (8) J.C.Lang and R.D.Morgan, J.Chem.Phys. 73, 5849 (1980).
- (9) M.Corti, V.Degiorgio, and M.Zulauf, Phys.Rev.Lett. 23, 1617 (1982).
- (10) V.Degiorgio, in Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles, and Microemulsion, edited by V.Degiorgio and M.Corti (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- (11) G.N.Malcolm and J.S.Rowlinson, Trans.Faraday Soc. 53, 921 (1957).
- (12) S.Saeki, N.Kuwahara, M.Nakata, and M.Kaneko, Polymer 17, 685 (1976).
- (13) M.Heskins and J.E.Guillet, J.Macromol.Sci.Chem. A2, 1441 (1968).
- (14) K.Kubota, S.Fujisige, and I.Ando, Polymer Prep., Jpn. 38, 3735 (1989).



- (15) K. Okano, private communication.
- (16) G.Rehage, Kunststoffe., 53, 605 (1963); 高分子溶液, 高分子学会高分子実験学編集, (共立出版), P.229.
- (17) R.Kjellender and E.Florin, J.Chem.Soc.Faraday Trans.1. 77, 2053 (1981).
- (18) F.Takahashi and N.C.Li, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1117 (1966).
- (19) D.B.Henson and A.Swenson, J.Phys.Chem. 77, 2401 (1973).
- (20) S.Ariti, N.Sakamoto, M.Yoshida, and S.Himuro, Polymer 27, 1761 (1986); S.Himuro and S.Ariti, Polymer Prep. Jpn. 38, 1072 (1989).
- (21) S.Fujisige, K.Kubota, and I.Ando, J.Phys.Chem. 93, 3311 (1989).
- (22) S.T.Sun, I.Nishio, G.Swislow, and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 73, 5971 (1980).
- (23) Y.Hirokawa and T. Tanaka, J. Chem. Phys. 81, 6379 (1984).
- (24) O.B.Pritsyn, A.K.Kron, and Y.Y.Eizner, J.Poly.Sci., Part C, 16, 3509 (1968); P.G.De Gennes, J.Phys.(Paris) 36, L55 (1975); I.C. Sanchez, Macromolecules 12, 980 (1979).

## 第2章 溶媒和が引き起こす下限臨界共溶温度の理論

### 2.1 はじめに

下限臨界共溶温度 (LCST: Lower Critical Solution Temperature) や閉曲線型共存曲線 (Closed-Loop Coexistence Curve) が水素結合する多くの2成分溶液<sup>1-4</sup>で観測されている。代表的な例として、nicotine/water<sup>1</sup>, polyethylene oxide (PEO)/water<sup>2-3</sup> などがある。後者は溶媒を水から t-butyl acetate に変えると砂時計型共存曲線<sup>3</sup>が現れる。

閉曲線型共存曲線やLCSTの出現機構についての定性的説明は、最初 Hirschfelder, Stevenson, Eyring<sup>5</sup> の3人によって与えられた。彼らは異なる分子間の水素結合のような分子の方向性に強く依存した引力相互作用と、分子の方向性には依存しないもっと弱い相互作用の競合の観点によって説明した。ごく最近、Walker, Vause<sup>6</sup> らによってこれらの競合過程についての定性的事情が詳しくまとめられた: 高温側では混合エントロピーが支配的であるので溶液は相溶している。温度の減少につれてエントロピー項が抑えられ、変わって溶媒-溶質間の交換相互作用の正の寄与が支配的となり、上限臨界共溶温度 (UCST: Upper Critical Solution Temperature) 以下で相分離する。さらに温度を下げると異なる分子間の水素結合が支配的となり、LCST以下で再び溶液は相溶するようになる。

これらの物理的現象は Ising model<sup>7</sup> や Decolated lattice model<sup>8</sup> などを用いた磁性体モデルによって記述され、低分子溶液で見られる閉曲線型共存曲線に応用されている。しかしながらこれらの研究は高分子溶液を記述することは出来ない。

水素結合する高分子溶液や高分子ブレンド系におけるLCSTの出現機構について、上のような異なる分子間の水素結合を取り入れた理論的研究は近年 ten Brinke, Karasz<sup>9</sup> らによって試みられた。彼らは水素結合の様な特異的相互作用によるエントロピー損失の値は、高分子の相溶性にたいして重要な因子になることを示し、分子量の十分大きな高分子ブレンド系のLCSTの可能性について議論した。また Prange, Hooper, Prausnitz<sup>10</sup> らは、高分子のセグメント表面を水素結合サイトと、van der Waals 引力サイトにわけ準化学的方法によって高分子と水分子間の接触点の数を数えた。理論は PEO/water などの相図と比較しているが、接触相互作用を考慮に入れただけであり、エントロピー効果を無視している。

実際、分子間で水素結合の様な強い相互作用が起これば、溶液は分子会合体を含むようになる。その様な会合体の多分散性からくるエントロピー効果や、水素結合によるエントロピー損失（配向エントロピー<sup>6</sup>の低下）などは溶液の相溶性に対して重要な因子になることは明かである。

水素結合の様に分子の自由度を著しく低下させる相互作用は、赤外分光方により精度よく、詳細に分析することが出来る。たとえばN-置換アミド中のカルボニル基( $>C=O$ )と水の間の水素結合エネルギーは、置換基の種類によって異なるが  $-3\text{kcal/mol}$  から  $-8\text{kcal/mol}$  であり、その時大きなエントロピーを損失していることが報告されている<sup>11</sup>。このようなエネルギー的には得をするがエントロピー的には損をする相互作用は、会合体モデルを用いて理論的に取り扱うことが出来る。

近年、LCSTをもつ高分子ブレンド系 ethylene-vinyl acetate(EVA)/chlorinated polyethylene (CPE) において、異なる高分子間に水素結合のような強い相互作用が存在することがFTIRを用いた実験により検証され<sup>12</sup>、Painter, Coleman<sup>13</sup> らは水素結合する高分子ブレンド系の問題を会合体モデ



ルを用いて理論的に研究している。

本研究は高分子と溶媒分子間の水素結合形成（溶媒和あるいは水和）が支配的な高分子溶液の統計力学的理論を構築し、その熱力学的物性について考察することを目的とする。溶媒和という局所的な秩序形成が高分子溶液においても、LCSTや閉曲線型共存曲線を引き起こす主要な要因となることを示す。理論が水溶性高分子溶液で観測されている、閉曲線型共存曲線やLCST近傍の相図と比較されている。

以下の2、3、4節ではFlory-Hugginsの格子理論<sup>14-15</sup>（FH理論）を基礎として溶媒和のモデルの構築を行う。そこでは高分子と溶媒分子間の水素結合形成を会合現象として扱う。分子が会合すれば会合体の多分散性による混合エントロピーへの寄与は重要な因子になることはミセル溶液<sup>16-17</sup>や物理ゲル<sup>18</sup>の理論などにおいても報告されている。溶液の温度や濃度に強く依存したそのような会合体の平衡分布を理論的に取り扱うことは、Flory-Hugginsによって与えられた鎖の配置に関する混合エントロピー以外のエントロピーと直接関わってくる。

5節では溶媒和が支配的な高分子溶液の相互作用パラメーターが、分散力エネルギー項と溶媒和効果の項の和として導かれている。得られた相互作用パラメーターは温度、濃度の関数となり、混合による自由エネルギー変化になることが示されている。

6、7節では相図や熱力学的物理量（混合熱、浸透圧、相互作用パラメーターなど）についての具体的な計算が行われている。溶媒和と相分離の協同現象の結果として、閉曲線型共存曲線や砂時計型共存曲線などの特徴ある相図が出現することが示されている。7節では、LCST近傍の熱力学的物性について詳しく考察されている。

8 節では水溶性高分子溶液で観測された閉曲線型共存曲線や LCST を持った相図との比較が行われている。

高分子溶液の LCST を説明するための理論として、自由体積理論<sup>15</sup>、<sup>19</sup> や格子流体理論<sup>20</sup> がある。その理論はポリスチレン/シクロヘキサン系<sup>21</sup> などで観測されたような、非極性高分子溶液で出現する LCST を予言している。本研究の対照とする系は、高分子と溶媒分子間の水素結合（溶媒和）が支配的な溶液を取り扱う。したがって自由体積項は無視することにする。

また水溶液では高分子の炭化水素鎖と水分子間の疎水効果<sup>22</sup> も重要な概念であるが、水の構造形成に起因したその様な疎水効果は理論上特にモデル化されていない。ただあるパラメーターを通して定性的に与えられる。

## 2.2 高分子溶液における溶媒和モデルの記述

溶液中で溶質分子（高分子）が数個の溶媒分子と結合して 1 つの会合体を形成する現象を溶媒和と呼ぶ。結合には水素結合が関与しているので会合体の分布や割合は温度、濃度に強く依存する。溶媒が水の場合を特に水和と呼ぶ。水和は水溶性高分子溶液の相溶性や熱力学的物性に対して重要な因子である。この節では Flory-Huggins 格子理論（FH 理論）<sup>14</sup> を基礎とした溶媒和の理論的モデルについて述べる。

ある高分子と溶媒分子からなる高分子溶液を考えよう。高分子の重合度を  $n$ 、溶媒の重合度は 1 としておく。それぞれの高分子は  $f$  個の官能基を持っているものとする。例えば官能基は PEO 上の酸素分子<sup>23-24</sup> に対応している。簡単のために、鎖上の官能基は溶媒分子とだけ水素結合が出来るものとす

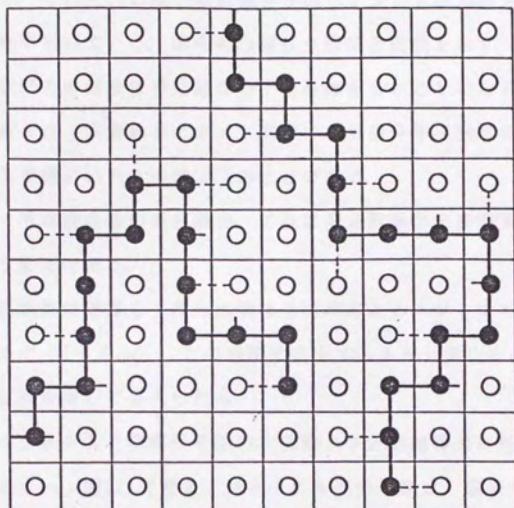


図2.1. 高分子溶液の溶媒和モデル。白丸 (○) は溶媒分子、黒丸 (●) は高分子のセグメント、点線は水素結合形成を示す。



る。水素結合エネルギーは 数 $\sim 10$ Kcal/mol 程度であるので (van der Waals 引力よりは強く、共有結合よりはずっと小さい) 結合状態か非結合状態かは、系の熱的变化に対して非常に敏感である。ある溶液の熱平衡状態の概念図を図 2.1 に示す。図中の  $\bullet$  はある官能基を持った鎖のセグメントを示し、 $\circ$  は溶媒分子を示す。それぞれの格子点は高分子のセグメントか溶媒分子かのどちらかによって埋められている。図中の点線は水素結合形成を示す。分子間で水素結合がおこればその溶液は多分散な分子会合体を含むことになる。ここで考える分子会合体とは、水素結合によって形成された高分子-溶媒多分散会合体である。理論上考慮にいれるのは以下のことである。

(1) 高分子-溶媒会合体の多分散性。これは多分散系の F H 理論<sup>14</sup> を用いることによって記述出来る。

(2) 鎖上の官能基と溶媒分子間の水素結合形成によるエントロピー損失 ( $\delta S_0$ ) と結合エネルギー ( $-\delta \epsilon_0$ )。この局所的自由エネルギー変化は会合体形成を記述する会合定数を通して与えられる。

(3) 高分子セグメントと溶媒分子間の、分散力や近距離斥力に起因した交換相互作用エネルギー。図 2.1 で考えているモデル高分子鎖は、鎖のセグメント上に小さな官能基を持っているとしている。従って官能基以外のセグメント構成分子と溶媒分子間には分散力に起因した正の相互作用が存在する。これは  $\chi \phi (1 - \phi)$  で与えられる。ここで  $\chi$  は高分子セグメントと溶媒分子間の分散力エネルギー<sup>25</sup> を示し正の値をもつ。また  $\phi$  は溶液中の高分子の体積分率を示す。この相互作用についての取り扱い F H 理論によって与えられている。

高分子上の  $f$  個の官能基の内  $m$  個が溶媒分子と結合した時、その高分子-溶媒会合体を以下では  $m$ -クラスターと呼ぶことにする。クラスターの分布関数は系の熱力学を考えることによって得られる。

図 2.1 の単位格子の体積を  $a^3$ 、系の全体積を  $V$  とすると全格子点は

$N_t = V/a^3$  で与えられる。鎖上に結合していない溶媒分子（非結合溶媒）の総数を  $N_0$ 、 $m$ -クラスターの総数を  $N_{n+1}$  とする。ここで  $m$  は鎖上に結合している溶媒分子（結合溶媒）の数を示し 0 から  $f$  までの値をとる。各々の格子点は高分子のセグメントか溶媒分子のどちらかによって満たされているので、全格子点数 ( $N_t$ ) は

$$N_t = N_0 + \sum_{m=0}^f (n+m) N_{n+1} \quad (2.2.1)$$

によって与えられる。溶液中の非結合溶媒分子の体積分率 ( $\phi_0$ ) と  $m$ -クラスターの体積分率 ( $\phi_{n+1}$ ) は各々  $\phi_0 = N_0/N_t$ 、 $\phi_{n+1} = (n+m) N_{n+1}/N_t$  で与えられる。従って高分子の体積分率 ( $\phi$ ) は

$$\phi = \sum_{m=0}^f \frac{n}{n+m} \phi_{n+1} \quad (2.2.2)$$

溶媒の体積分率 ( $1 - \phi$ ) は

$$1 - \phi = \phi_0 + \sum_{m=0}^f \frac{m}{n+m} \phi_{n+1} \quad (2.2.3)$$

で与えられる。また溶液は 2 成分系であるので (2.2.2) と (2.2.3) から、規格化条件

$$1 = \phi_0 + \sum_{m=0}^f \phi_{n+1} \quad (2.2.4)$$

を満たさなければならない。

溶液の混合自由エネルギー ( $\Delta F$ ) の定義は、純粋な溶媒分子と純粋な高

分子が別々に用意されている純粋状態から混合させて、ある熱平衡状態を作る  
 ときの自由エネルギー変化である。ここで仮想的に、純粋な非結合溶媒分子と  
 m-クラスター ( $m=0, 1, 2, \dots, f$ ) が別々に用意されている反応状態を考える。  
 反応状態の自由エネルギーは

$$F_{res} = N_t \left\{ \mu_0^0 \phi_0 + \sum_{m=0}^f \frac{\mu_{m+1}^0}{n+m} \phi_{m+1} \right\} \quad (2.2.5)$$

で与えられる。ここで  $\mu_0^0$  は純粋な非結合溶媒分子の化学ポテンシャル、  
 $\mu_{m+1}^0$  は純粋な m-クラスターの化学ポテンシャルである。平衡状態はこのよ  
 うに用意された多分散なクラスターを混合させることによって得られる。この  
 混合過程における混合エントロピーは Flory-Huggins によって与えられた多分  
 散系の混合エントロピー<sup>14</sup> を用いることが出来る。従って反応状態から平衡  
 状態への混合過程における自由エネルギー変化 ( $\Delta F_{mix}$ ) は

$$\beta \Delta F_{mix} = N_t \left\{ \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{m=0}^f \frac{\phi_{m+1}}{n+m} \ln \phi_{m+1} + \chi \phi (1 - \phi) \right\} \quad (2.2.6)$$

である。ここで  $\beta \equiv 1/k_B T$ 、 $\chi$  は高分子セグメントと溶媒分子間の分散力及び近  
 距離斥力に起因した正の交換相互作用パラメータを示す。高分子上の官能基と  
 溶媒分子間の水素結合同形成は会合定数を通して与えられる。

(2.2.5)と(2.2.6)から熱平衡状態の自由エネルギー(F)は

$$F = F_{res} + \Delta F_{mix} \quad (2.2.7)$$

となる。従って (2.2.7) の自由エネルギーと純粋状態の自由エネルギーの差が  
 求める混合自由エネルギー ( $\Delta F$ ) である:



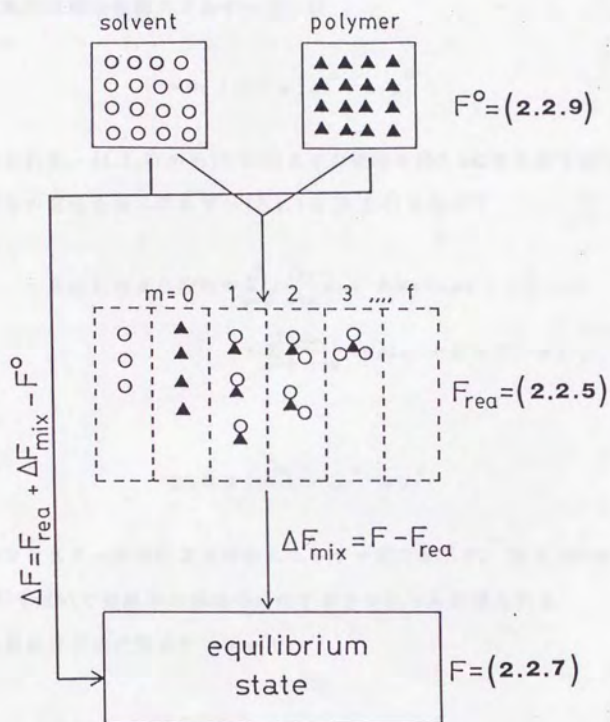


図2.2. 混合自由エネルギー ( $\Delta F$ ) の導出。本文中の (2.2.5) から (2.2.9) までの導出過程の概念図。白丸 (○) は溶媒分子、黒三角 (▲) は高分子を示す。

$$\Delta F = F - F^0 = F_{res} + \Delta F_{mix} - F^0 \quad (2.2.8)$$

ここで純粋状態の自由エネルギー ( $F^0$ ) は

$$F^0 = N_1 \{ (1 - \phi) \mu_0^0 + \phi_1 \mu_1^0 \} \quad (2.2.9)$$

で与えられる。(2.2.5)から(2.2.9)までの過程を図2.2にまとめておく。単位格子点当りの混合自由エネルギー ( $\Delta f_u$ ) は(2.2.8)を用いて

$$\begin{aligned} \beta \Delta f_u \equiv \beta \Delta F / N_1 &= \sum_{m=0}^f \frac{\Delta_n}{n+m} \phi_{n+1} + \phi_0 \ln \phi_0 \\ &+ \sum_{m=0}^f \frac{\phi_{n+1}}{n+m} \ln \phi_{n+1} + \chi \phi (1 - \phi) \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

ここで

$$\Delta_n \equiv \beta (\mu_{n+1}^0 - \mu_1^0 - n \mu_0^0) \quad (2.2.11)$$

は  $m$ -クラスター形成による自由エネルギー変化を示す。(2.2.10)あるいは(2.2.7)を用いて溶液中の各成分の化学ポテンシャルが得られる。

非結合溶媒分子の化学ポテンシャル:

$$\begin{aligned} \beta \mu_0 &= \beta (\partial F / \partial N_0)_{T, \{N_{n+1}\}} \\ &= \beta \mu_0^0 + \ln \phi_0 + 1 - (\phi_0 + \frac{\phi}{n}) + \chi \phi^2 \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

$m$ -クラスターの化学ポテンシャル:

$$\begin{aligned} \beta \mu_{n+1} &= \beta (\partial F / \partial N_{n+1})_{T, \{N_{n+1}\}} \\ &= \beta \mu_{n+1}^0 + \ln \phi_{n+1} + 1 - (n+m) (\phi_0 + \frac{\phi}{n}) \end{aligned}$$

$$+n\chi \left\{ (1-\phi)^2 + \frac{m}{n} \phi^2 \right\} \quad (2.2.13)$$

また  $m=0$  の時、高分子の化学ポテンシャルが得られる：

$$\beta \mu_1 = \beta \mu_1^0 + \ln \phi_1 + 1 - n \left( \phi_0 + \frac{\phi}{n} \right) + n\chi (1-\phi)^2 \quad (2.2.14)$$

高分子に結合した溶媒分子数  $m$  が、 $m=0$  の場合は溶媒分子が全く結合していない高分子鎖の化学ポテンシャル ( $\mu_1$ ) を示す。

熱平衡状態においては、各々のクラスターは化学平衡状態にある。高分子上に  $m$  個の溶媒分子が結合した  $m$ -クラスターについての化学平衡条件は

$$\mu_{n+1} = \mu_1 + m\mu_0 \quad , \quad m=0, 1, 2, \dots, f \quad (2.2.15)$$

で与えられる。溶液中での  $m$ -クラスターの分布は (2.2.15) を満たすように決定される。(2.2.15) に (2.2.12) - (2.2.14) を代入すると  $m$ -クラスターの体積分率 ( $\phi_{n+1}$ ) :

$$\phi_{n+1} = K_m \phi_1 (\phi_0)^m \quad (2.2.16)$$

$$K_m \equiv \exp(m - \Delta_m) \quad (2.2.17)$$

$$\Delta_m \equiv \beta (\mu_{n+1}^0 - \mu_1^0 - m\mu_0^0) \quad (2.2.18)$$

が得られる。ここで  $K_m$  は会合定数で、 $\Delta_m$  はクラスター形成に伴う自由エネルギーの変化を示す。会合定数の  $m$  依存性が解れば  $m$ -クラスターの体積分率が温度と濃度の関数として与えられる。次の節ではこの会合定数の中身について考えていく。



### 2.3 会合定数の導出

この節ではクラスター形成に伴う自由エネルギー変化 ( $\Delta_n$ ) を導出し、与えられた温度、濃度の条件下でのクラスターの分布を決定しよう。

一般に分子が会合すれば自由エネルギー変化を伴う。会合体の特徴はこの自由エネルギー変化を通して与えられる。ここで考えている会合体とは、重合度  $n$  の高分子鎖に  $m$  個の溶媒分子が結合した高分子-溶媒会合体である。(2.2.18) で定義された  $\Delta_n$  をエントロピー項 ( $\Delta S^0$ ) とエンタルピー項 ( $\Delta H^0$ ) に分ける:

$$\Delta_n = \beta (\Delta H^0 - T \Delta S^0) . \quad (2.3.1)$$

エントロピー項 ( $\Delta S^0$ ) は次の 2 つの項からなる:

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{dis}} . \quad (2.3.2)$$

(2.3.2) の第 1 項は、鎖上の  $f$  個の官能基の中から  $m$  個の溶媒分子の結合位置を選ぶ組合せの数を示すエントロピーで、2 項係数を用いて与えられる:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k_B \ln \left[ \frac{m!}{f! (f-m)!} \right] . \quad (2.3.3)$$

第 2 項はクラスター形成に伴う鎖の形態エントロピー変化を示す。重合度  $n+m$  の  $m$ -クラスターが持つ形態エントロピーを  $S(n, m)$  とすると  $\Delta S_{\text{dis}}$  は

$$\Delta S_{\text{dis}} = S(n, m) - S(n, 0) - m S(1, 0) . \quad (2.3.4)$$

で与えられる。ここで  $m$ -クラスターの形態エントロピーを Flory によって与えられた、“解配向のエントロピー”<sup>14</sup> を用いて評価する。屈曲した重合度  $n$  の鎖を持つエントロピー  $S(n, 0)$  は、完全に配向した理想結晶のエントロピーを 0 とした時

$$S(n, 0) = k_B \ln \left[ \frac{nz(z-1)^{n-2}}{\sigma \exp(n-1)} \right] ,$$

で与えられる。ここで  $z$  は最近接格子点数、 $\sigma$  は高分子鎖の対称数で頭と尾の区別がある場合は 1、区別のないものは 2 である。(これらの定数は後で見るように 1 つの定数の中に押し込めることが出来る。) 従って重合度  $n+m$  の鎖を持つエントロピーは

$$S(n, m) = k_B \ln \left[ \frac{(n+m)z(z-1)^{n+m-2}}{\sigma \exp(n+m-1)} w^n \right] , \quad (2.3.5)$$

で与えられる。ここで  $mk_B \ln w$  は結合による分子の回転や振動の自由度の低下に関係したエントロピー変化(配向エントロピーの低下)を示す。(2.3.5)を用いて(2.3.4)を計算すると、 $m$ -クラスター形成に伴う形態エントロピー変化( $\Delta S_{dis}$ )は

$$\Delta S_{dis} = k_B \ln \left[ \frac{n+m}{n} (\lambda_e)^m \right] , \quad (2.3.6)$$

$$\lambda_e \equiv w \sigma (z-1)^2 / ze$$

となる。今後  $\delta S_0 = k_B \ln \lambda_e$  を、結合による局所的なエントロピー変化を示す

パラメーターとして用いる。(2.3.1) のエンタルピー項は

$$\Delta H^0 = -m \delta \varepsilon_a \quad , \quad (2.3.7)$$

で与えられる。ここで  $-\delta \varepsilon_a$  は鎖上の官能基と溶媒分子間の水素結合のエネルギーを示す。(2.3.3), (2.3.6), (2.3.7) を (2.3.1) へ代入して (2.2.17) の会合定数を求めると

$$K_a = \frac{n+m}{n} \left[ \frac{f!}{m! (f-m)!} \right] \lambda (T)^m \quad , \quad (2.3.8)$$

を得る。ここで  $\lambda(T)$  は

$$\begin{aligned} \lambda(T) &\equiv \exp(-\beta \delta f_a) \quad , \\ \delta f_a &\equiv -\delta \varepsilon_a - T \delta s_a \quad , \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

と定義した。 $\delta f_a$  は水素結合形成による局所的自由エネルギー変化を示す。

(2.3.8) を (2.2.16) へ代入すると  $m$ -クラスターの体積分率が  $m$  の関数として与えられる:

$$\phi_{a+1} = \frac{n+m}{n} \left[ \frac{f!}{m! (f-m)!} \right] \phi_1 (x_a)^m \quad , \quad (2.3.10a)$$

$$x_a \equiv \lambda \phi_a \quad , \quad (2.3.10b)$$



(2.3.10) を用いて以下の和を計算することが出来る:

$$\sum_{m=0}^f \phi_{n+1} = \phi_1 (1+x_0)^f \left\{ 1 + \frac{Px_0}{1+x_0} \right\} , \quad (2.3.11)$$

$$\sum_{m=0}^f \frac{n}{n+m} \phi_{n+1} = \phi_1 (1+x_0)^f , \quad (2.3.12)$$

$$\sum_{m=0}^f \frac{m}{n+m} \phi_{n+1} = \phi_1 (1+x_0)^f \left( \frac{Px_0}{1+x_0} \right) , \quad (2.3.13)$$

ここで

$$P \equiv f/n ,$$

は鎖上の官能基の数分率を示す。(2.2.2) と (2.3.12) から

$$\phi = \phi_1 (1+x_0)^f , \quad (2.3.14)$$

また(2.2.4)と(2.3.11)から

$$\phi_1 (1+x_0)^f = \frac{1-\phi_0}{1 + \frac{Px_0}{1+x_0}} , \quad (2.3.15)$$

を得る。(2.3.14) と (2.3.15) を用いると非結合溶媒分子の体積分率  $\phi_0$  についての 2 次方程式を得る:

$$\lambda \phi_0^2 - \{ \lambda - 1 - (1+P) \lambda \phi \} \phi_0 - (1-\phi) = 0 , \quad (2.3.16)$$

(2.3.16) の解は

$$\phi_0 = [\lambda - 1 - (1+P)\lambda\phi + \sqrt{D(\phi)}] / 2\lambda \quad (2.3.17a)$$

$$D(\phi) \equiv [\lambda - 1 - (1+P)\lambda\phi]^2 + 4\lambda(1-\phi) \quad (2.3.17b)$$

で与えられる。(2.3.17) は重要な結果である。溶液中の非結合溶媒分子の体積分率が温度と濃度の関数として得られた。温度は  $\lambda(T)$  を通して与えられる。明らかに  $P=0$  の時、即ち鎖上に官能基が無い場合  $\phi_0 = 1 - \phi$  となり元の FH 理論に帰着する。(2.3.14) と (2.3.17) を用いて  $m$ -クラスターの分布関数 (2.3.10) が温度と濃度の関数として与えられる。高分子上の官能基と溶媒分子の水素結合形成による自由エネルギー変化は溶液の熱力学的物性に  $\lambda(T)$  を通して直接関わってくる。次の節で溶液の相分離について考察する。

## 2.4 溶媒和と相分離

この節では溶媒和が起こる高分子溶液の熱力学的物理量として、相図、浸透圧、ビリアル係数、平均溶媒和数についての結果を示す。Flory-Huggins によって与えられた高分子溶液の格子理論に溶媒和という物理的現象を取り入れた結果、様々な溶液物性に溶媒和の効果が現れてくることが解る。

溶液の熱力学的物理量を計算する前に、溶液の混合自由エネルギーについて見ていこう。ここで考えている溶液は高分子-溶媒の多分散会合体となる。2.2 節では溶液を構成している各成分の化学ポテンシャルを与えた。そのような多分散会合体を含む溶液の全自由エネルギーは Gibbs-Duhem の関係

式を用いて

$$\beta F = \beta N_t \left\{ \mu_0 \phi_0 + \sum_{m=0}^f \frac{\mu_{m+1}}{n+m} \phi_{m+1} \right\} \quad (2.4.1a)$$

で与えられる。さらに化学平衡条件 (2.2.15) を用いると (2.4.1a) は

$$\beta F = \beta N_t \left\{ \mu_0 (1 - \phi) + \frac{\mu_1}{n} \phi \right\} \quad (2.4.1b)$$

と書き換えることが出来る。従って混合自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \beta \Delta F &\equiv \beta (F - F^0) \\ &= \beta N_t \left\{ \Delta \mu_0 (1 - \phi) + \frac{\Delta \mu_1}{n} \phi \right\} \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

$$\Delta \mu_0 \equiv \mu_0 - \mu_0^0, \quad \Delta \mu_1 \equiv \mu_1 - \mu_1^0$$

となり、結局 (2.4.1a) は 2 成分系の Gibbs-Duhem 関係式に帰着する。

(2.4.2) の化学ポテンシャル  $\Delta \mu_0$ ,  $\Delta \mu_1$  に (2.2.12) と (2.2.14) を代入すると単位格子点当りの混合自由エネルギーは以下のように書き表せる:

$$\begin{aligned} \beta \Delta f_v &\equiv \beta \Delta F / N_t \\ &= \frac{\phi}{n} \ln \phi_1 + \phi_0 \ln \phi_0 + (1 + \ln \phi_0) (1 - \phi - \phi_0) \\ &\quad + \kappa \phi (1 - \phi) \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

ここで  $\phi_0$  は (2.3.17) を、 $\phi_1$  は (2.3.14) の関係式を用いて温度と濃度の関



数として与えられる。また (2.4.3) の結果は (2.2.10) で得られた混合自由エネルギーに (2.3.10) で得られた  $m$ -クラスターの分布関数を直接代入することによっても得ることが出来る。

以下では溶液の熱平衡状態の物理量に注目していこう。

スピノダル曲線: 溶液の安定性の限界を示すスピノダル曲線は

$(\partial^2 \Delta f_0 / \partial \phi^2)_T = 0$  または  $\beta (\partial \Delta \mu_0 / \partial \phi)_T = 0$  から得られる。

(2.4.3) または (2.2.12) からスピノダル曲線として

$$\frac{1}{n\phi} + \frac{\phi_0 - 1}{\phi_0 \phi} \left[ \frac{d\phi_0}{d\phi} \right] = 0, \quad (2.4.4)$$

を得る。また (2.3.17) から

$$\frac{d\phi_0}{d\phi} = - \frac{1 + (1+P) \lambda \phi_0}{\sqrt{D(\phi)}}, \quad (2.4.5)$$

を得る。

共存曲線 (バイノダル曲線): 2 相分離状態における一方の相の高分子の体積分率を  $\phi'$ 、他方の相における高分子の体積分率を  $\phi''$  とすると相平衡条件は

$$\begin{aligned} \mu_0(\phi') &= \mu_0(\phi'') \\ \mu_{m+1}(\phi') &= \mu_{m+1}(\phi'') \\ m &= 0, 1, 2, 3, \dots, f. \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

で与えられる。しかしながら各相において  $m$ -クラスターは化学平衡状態にあるので、化学平衡条件 (2.2.15) を (2.4.6) へ代入すると相平衡条件は結局次の連立方程式によって与えられる:

$$\begin{aligned}\mu_0(\phi') &= \mu_0(\phi'') \\ \mu_1(\phi') &= \mu_1(\phi'')\end{aligned}\quad (2.4.7)$$

物理的な相平衡と化学平衡（溶媒和）という異なる現象が競合する結果、  
(2.4.6) は (2.4.7) に帰着する。

浸透圧の第2、第3ビリアル係数：溶液の浸透圧( $\pi$ )は溶媒の化学ポテンシャル( $\mu_0$ ) を用いて  $a^3 \beta \pi = -\beta(\mu_0 - \mu_0^0)$  と表される。(2.3.17) を  $\phi=0$  のまわりで展開すると

$$\begin{aligned}\phi_0 &= \phi_0(\phi=0) + \left(\frac{d\phi_0}{d\phi}\right)_0 \phi + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\phi_0}{d\phi^2}\right)_0 \phi^2 + \cdots \\ &= 1 - (1+P\chi)\phi + \frac{P}{\lambda} \chi^2 (1+P\chi)\phi^2\end{aligned}\quad (2.4.8)$$

となる。ここで

$$\chi \equiv \lambda/(\lambda+1)\quad (2.4.9)$$

と定義した。(2.4.5) を (2.2.12) へ代入し対数項を展開すると

$$\begin{aligned}a^3 \beta \pi &= -\beta(\mu_0 - \mu_0^0) \\ &= \frac{1}{n} \phi + A_2(T) \phi^2 + A_3(T) \phi^3 + \cdots\end{aligned}\quad (2.4.10)$$

となる。ここで  $A_2(T)$ 、 $A_3(T)$  は浸透圧の第2、第3ビリアル係数である。ただし無次元化した値を示し、それぞれ

$$A_2(T) = \frac{1}{2} - \{\chi - P\chi(1+P\chi/2)\}\quad (2.4.11)$$

$$A_3(T) = \frac{1}{3} (1 + P\tilde{\alpha})^2 \{1 + P\tilde{\alpha} - 3P\tilde{\alpha}^2/\lambda\} \quad (2.4.12)$$

で与えられる。 $\alpha$ は  $1/k_B T$  に比例した正の数で、また  $\tilde{\alpha}$  は (2.4.6) で与えられた様に高分子と溶媒分子間の水素結合形成による自由エネルギー変化と直接関係している。 $\tilde{\alpha}$  は後で述べるように、十分希薄な領域での平均溶媒和数を示す。 $P=0$  の時は  $A_2=1/2-\alpha$  となり元の FH 理論に帰着する。

**平均溶媒和数:** ある 1 本の鎖上に結合した溶媒分子の平均数  $\langle m \rangle$  は (2.3.12)、(2.3.13) を用いて計算することが出来る:

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \frac{\sum_{m=0}^f m N_{m+1}}{\sum_{m=0}^f N_{m+1}} \\ &= \frac{\sum_{m=0}^f \frac{m}{n+m} \phi_{n+1}}{\sum_{m=0}^f \frac{1}{n+m} \phi_{n+1}} \\ &= f \lambda \phi_0 / (1 + \lambda \phi_0) \quad (2.4.13) \end{aligned}$$

明らかに  $\langle m \rangle$  の値は温度、濃度に依存したものとなる。温度は  $\lambda$  と  $\phi_0$  を通して、また濃度は  $\phi_0$  を通して与えられる。十分希薄であれば  $\phi_0 \simeq 1$  であるので

$$\langle m \rangle \simeq f \tilde{\alpha} \quad .$$

となる。従って  $\langle m \rangle$  を用いて第 2、第 3 ビリアル係数は、

$$A_2(T) = \frac{1}{2} - \left\{ \alpha - \frac{\langle m \rangle}{n} \left( 1 + \frac{\langle m \rangle}{2n} \right) \right\} \quad .$$

$$A_3(T) = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^3 \quad .$$



と、書き換えることが出来る。

この節では相図の計算方法を述べた。次の節では溶媒和が起こる高分子溶液の熱力学的物性として、混合熱や相互作用パラメーターなどについて見ていこう。

## 2.5 相互作用パラメーターと混合熱

溶液の格子点当りの混合自由エネルギー ( $\Delta f_u$ ) は Flory-Huggins 理論形式<sup>14</sup> で書けば

$$\beta \Delta f_u = (1-\phi) \ln(1-\phi) + \frac{\phi}{n} \ln \phi + \chi_{eff} \phi (1-\phi), \quad (2.5.1)$$

である。ここで  $\chi_{eff}$  は高分子と溶媒分子間の相互作用を示す現象論的な相互パラメーターである。 $\chi_{eff}$  の厳密な定義は (2.5.1) を用いて

$$\chi_{eff} \equiv \frac{1}{\phi(1-\phi)} \left\{ \beta \Delta f_u - (1-\phi) \ln(1-\phi) - \frac{\phi}{n} \ln \phi \right\}, \quad (2.5.2)$$

で与えられる。つまり混合自由エネルギー  $\Delta f_u$  から鎖の配位に関するエントロピー項を引いたものとして厳密に定義される。FH理論では  $\chi_{eff}$  は  $1/k_B T$  に比例した混合エンタルピー項として扱われてきた。しかしながら、もし  $\Delta f_u$  が鎖の配位に関するエントロピー以外のエントロピーを含んでいれば  $\chi_{eff}$  はエントロピー項とエンタルピー項の両方を含んだものとなることは明かである。また  $\chi_{eff}$  が濃度に依存する場合、混合自由エネルギー  $\Delta f_u$  の濃度の1階微分に関係した化学ポテンシャルや、濃度の2階微分から得られるスピノ

ダル曲線（あるいは、浸透圧縮率）のF H理論形式で定義される相互作用パラメター  $\chi_{\mu 0}$ ,  $\chi_{\mu 1}$ ,  $\chi_{sp}$  は異なることが予想される。F H理論形式を用いてこれら3つの相互作用パラメターは以下の様に定義されている：

$$\beta \Delta \mu_0 = \ln(1-\phi) + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \phi + \chi_{\mu 0} \phi^2, \quad (2.5.3)$$

$$\beta \Delta \mu_1 = \frac{1}{n} \ln \phi + \left(\frac{1}{n} - 1\right) (1-\phi) + \chi_{\mu 1} (1-\phi)^2, \quad (2.5.4)$$

$$a^3 \beta \frac{\partial \pi}{\partial \phi} = \frac{1}{1-\phi} + \frac{1}{n\phi} - 2\chi_{sp}. \quad (2.5.5)$$

また (2.4.2) で導いた Gibbs-Duhem の関係式から3つの相互作用パラメターの間には

$$\chi_{eff} = (1-\phi) \chi_{\mu 0} + \phi \chi_{\mu 1}, \quad (2.5.6)$$

という関係式があることが解る。2.2～2.4節で得られた結果を用いて、溶媒和が起こる高分子溶液の4つの相互作用パラメター  $\chi_{eff}$ ,  $\chi_{\mu 0}$ ,  $\chi_{\mu 1}$ ,  $\chi_{sp}$  を導出しよう。

(2.4.3) で得られた混合自由エネルギーをF H理論形式 (2.5.1) に書き換えると相互作用パラメター  $\chi_{eff}$  は

$$\chi_{eff} = \chi + \frac{1}{\phi(1-\phi)} \left\{ 1 - \phi - \phi_0 + \frac{\phi}{n} \ln \frac{\phi_1}{\phi} + (1-\phi) \ln \frac{\phi_0}{1-\phi} \right\}, \quad (2.5.7)$$

で与えられる。高分子に結合した結合溶媒分子の体積分率  $1-\phi-\phi_0$  は (2.2

.3), (2.3.13), (2.3.14) を用いて

$$1 - \phi - \phi_0 = \sum_{m=0}^f \frac{m}{n+m} \phi_{m+1} ,$$

$$= P \phi x , \quad (2.5.8)$$

で与えられる。ここで  $x$  は

$$x \equiv \frac{\langle m \rangle}{f} = \frac{x_0}{1 + x_0} , \quad (2.5.9)$$

と定義した。

また  $x$  を用いて (2.3.14) は次のように書き換えることが出来る:

$$\frac{\phi_1}{\phi} = (1-x)^f . \quad (2.5.10)$$

(2.5.8) と (2.5.10) を (2.5.7) へ代入すると

$$\chi_{eff}(\phi, T) = x + \frac{P}{(1-\phi)} \{x + \ln(1-x)\} + \frac{1}{\phi} \ln \left[ \frac{1 - (1+Px)\phi}{1-\phi} \right] ,$$

$$(2.5.11)$$

を得る。第1項  $x$  は高分子と溶媒分子間の分散力に起因した相互作用を示す。第2項以下が本研究によって得られた溶媒和の効果を示す項である。明らかに  $\chi_{eff}$  は温度、濃度に依存したものとなりエンタルピー項とエントロピー項の両方を含んだものとなる。また  $P=0$  または  $x=0$  の時は (2.5.11) は  $\chi_{eff} = x$  となりFH理論に帰着する。  $\chi_{eff}$  のエンタルピー項は定義から

$$\chi_{eff}^H = -T \frac{d\chi_{eff}}{dT}$$



$$= x - \beta \delta \varepsilon_0 \frac{P \lambda}{\sqrt{D(\phi)}} \left[ 1 - \frac{P \phi x^2}{1 - \phi} \right] . \quad (2.5.12)$$

で与えられる。  $\delta \varepsilon_0$  は (2.3.7) で与えられた水素結合エネルギーを示す。また  $x_{\text{eff}}$  のエントロピー項は

$$x_{\text{eff}}^S = \frac{d(T x_{\text{eff}}^H)}{dT} = x_{\text{eff}}^H - x_{\text{eff}}^H . \quad (2.5.13)$$

の関係式を用いて (2.5.11) と (2.5.12) から計算することが出来る。従って、溶液の格子点当りの混合エンタルピー ( $\Delta h$ ) は (2.5.12) を用いて、

$$\beta \Delta h = x_{\text{eff}}^H \phi (1 - \phi) . \quad (2.5.14)$$

で与えられる。また格子点当りの混合エントロピー ( $\Delta s$ ) は (2.5.1) と (2.5.14) を用いて、

$$\begin{aligned} \Delta s/k_B &= \beta \Delta h - \beta \Delta f_u \\ &= - \{ (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \frac{\phi}{n} \ln \phi \} - x_{\text{eff}}^S . \end{aligned} \quad (2.5.15)$$

で与えられる。

(2.5.11)を導いた同じ手続きで、溶媒の化学ポテンシャルで定義された相互作用パラメータ  $x_{\mu_0}$  と高分子の化学ポテンシャルで定義された相互作用パラメータ  $x_{\mu_1}$  を導こう。

(2.2.12)で得られた溶媒の化学ポテンシャルを (2.5.3) の F H 理論形式にまとめると、

$$\chi_{\mu 0} = \chi + \frac{1}{\phi^2} \left\{ 1 - \phi - \phi_0 + \ln \frac{\phi_0}{1 - \phi} \right\} \quad (2.5.16)$$

を得る。 $\chi_{\mu 1}$  についても同様に (2.2.14) で得られた高分子の化学ポテンシャルを (2.5.4) の F H 理論形式に書き換えると、

$$\chi_{\mu 1} = \chi + \frac{1}{(1 - \phi)^2} \left\{ 1 - \phi - \phi_0 + \frac{1}{n} \ln \frac{\phi_1}{\phi} \right\} \quad (2.5.17)$$

を得る。(2.5.8) と (2.5.10) を用いて (2.5.16) と (2.5.17) を書き換えると 2 つの相互作用パラメター  $\chi_{\mu 0}$ ,  $\chi_{\mu 1}$  が次の様に与えられる:

$$\chi_{\mu 0}(\phi, T) = \chi + \frac{1}{\phi^2} \left\{ P x \phi + \ln \left[ \frac{1 - (1 + P x) \phi}{1 - \phi} \right] \right\} \quad (2.5.18)$$

$$\chi_{\mu 1}(\phi, T) = \chi + \frac{P}{(1 - \phi)^2} \{ x \phi + \ln(1 - x) \} \quad (2.5.19)$$

もちろん  $m$ -クラスターの化学ポテンシャルを用いて、 $\chi_{\mu 0}$  という相互作用パラメターを定義することができるが、ここで重要なのは浸透圧と直接関係する  $\chi_{\mu 0}$  である。 $\chi_{\mu 0}$  のエンタルピー項は定義から

$$\begin{aligned} \chi_{\mu 0}^H &= -T \frac{d\chi_{\mu 0}}{dT} \\ &= \chi - \beta \delta \varepsilon_0 \frac{P \lambda}{\sqrt{D(\phi)}} (1 + P x) (1 - x) \quad (2.5.20) \end{aligned}$$

で与えられる。エントロピー項も同様に

$$\chi_{\mu 0}^S = \frac{d(T\chi_{\mu 0})}{dT} = \chi_{\mu 0} - \chi_{\mu 0}^H \quad (2.5.21)$$

から (2.5.18) と (2.5.20) を用いて計算出来る。

最後に (2.5.5) のスピノダル曲線で定義された相互作用パラメーター  $\chi_{SP}$  を求める。(2.4.4) で得られたスピノダル曲線を (2.5.5) の形式に書き換えると

$$\chi_{SP}(\phi, T) = \chi + \frac{1}{2(1-\phi)} + \frac{1-\phi_0}{2\phi\phi_0} \left( \frac{d\phi_0}{d\phi} \right), \quad (2.5.22)$$

を得る。

以上のようにこの節では4つの現象論的相互作用パラメーター  $\chi_{eff}$ ,  $\chi_{\mu_0}$ ,  $\chi_{\mu_1}$ ,  $\chi_{SP}$  を導いた。高分子溶液のFH理論に溶媒和の効果を取り入れた本研究では、これら4つのパラメーターが分散力エネルギー項と溶媒和の項の和という形で与えられた。高分子と溶媒分子間で水素結合が起こる結果、これらはもはや温度と濃度に依存した自由エネルギー変化を与えるものとなる。

$\chi_{eff}$  は混合自由エネルギーで定義された相互作用パラメーターであり、 $\chi_{\mu_0}$ ,  $\chi_{\mu_1}$  は混合自由エネルギーの濃度の1階微分に関係した化学ポテンシャルで定義され、 $\chi_{SP}$  は混合自由エネルギーの濃度の2階微分で与えられるスピノダル曲線で定義されている。明らかに  $\chi_{eff}$  が濃度に依存しなければこれら4つの相互作用パラメーターは同じものとなる。

重要なことは、溶媒和が支配的な高分子溶液の相互作用パラメーターの値は実験に依存するということである。 $\chi_{eff}$  は混合自由エネルギーを直接測定することから得られる。また  $\chi_{\mu_0}$  は浸透圧測定から、 $\chi_{SP}$  はスピノダル曲線あるいは浸透圧縮率から得られる。



## 2.6 計算結果： 閉曲線型、砂時計型相図

この節では2.4節で得られた結果を元に、温度-濃度平面上の相図についての計算結果を示す。L C S T 近傍の熱力学的物性については次の節で示す。

理論がもつパラメーターは5個である。1つは分散力及び近距離斥力に起因した相互作用、2つは水素結合形成による局所的自由エネルギー変化を示すものである。残りの2つは高分子の化学的構造を示す。5個のパラメーターは以下の通りである：

$\chi \equiv \Delta U/k_B T$ ：高分子と溶媒分子間の分散力及び近距離斥力に起因した交換相互作用エネルギー  $\Delta U \equiv z \Delta \epsilon$  を、 $k_B T$  で割って無次元化した相互作用パラメーターを示し、異なる分子間の分散力相互作用は正になる<sup>25</sup>；

$-\delta \epsilon_a < 0$ ：高分子上の官能基と溶媒分子間の水素結合エネルギー；

$\delta s_a / k_B = \ln \lambda_a$ ：溶媒和による局所的なエントロピー損失；

$n$ ：高分子のセグメント数（重合度）；

$f$ ：高分子上の官能基の個数（ $P \equiv f/n$ ）。

F H 理論とのつながりを明白にするためにこの節では温度の代わりに温度パラメーター（ $\tau$ ）を用いて計算結果を見て行くことにする。温度パラメーター（ $\tau$ ）を用いて

$$\chi \equiv \Delta U/k_B T = 1/2 - \psi_a \tau \quad ,$$

で与えられる<sup>14</sup>。ここで  $\tau$  は

$$\tau \equiv 1 - \Theta_0 / T$$

で定義された温度パラメターを示す。  $\Theta_0$  は溶媒和を考慮に入れていない F H 理論でのテータ温度として定義される。しかしながら溶媒和効果を考慮にいれた本研究でのテータ温度は浸透圧の第 2 ビリアル係数 (2.4.11):

$$A_2(T) = \frac{1}{2} - \{ \chi - P\chi(1 + P\chi/2) \}$$

がゼロになる温度として定義される。  $\tau \equiv 1 - \Theta_0 / T$  を用いると (2.3.9) で与えられた  $\lambda(T)$  は

$$\begin{aligned} \lambda(T) &= \lambda_0 \exp(\beta \delta \varepsilon_0) \\ &= \lambda_0 \exp[\gamma(1 - \tau)] \end{aligned}$$

と書き換えることが出来る。ここで

$$\gamma \equiv \delta \varepsilon_0 / k_B \Theta_0$$

は無次元化した結合エネルギーとして定義する。以下では 1 つの例として  $P \equiv f/n = 1$ ,  $\psi_0 = 1(\chi = 1/2 - \tau)$ ,  $\gamma = 3.5$  として計算する。

図 2.3 は第 2 ビリアル係数と温度パラメター ( $\tau$ ) との関係を示す。横軸の右側が高温側に対応している。今後、温度パラメター ( $\tau$ ) のことを単に温度と呼ぶことにする。図中の各曲線はエントロピーパラメター ( $\lambda_0$ ) が変えてある。 $\lambda_0$  の値が小さいほど水素結合によるエントロピー損失が大きな系に対応している。溶液のテータ温度は  $A_2(\tau) = 0$  を満たす温度である。溶媒和効果を考慮に入れていない元の F H 理論では  $A_2$  の値は温度の減少と共に単調に減少するが、

図は極大と極小を示すようになる。高温側では溶媒和の項は支配的ではなく  $A_2$  の値は温度の減少と共に単調に減少するが、低温側では溶媒和の項が支配的となり温度の減少につれて  $A_2$  の値が増加するようになる。さらに低温側では高分子上の官能基は溶媒分子によって殆ど埋め尽くされるため  $\bar{\chi} = \langle m \rangle / f$  の値は温度変化に対して殆ど変化しなくなる。従って、もう一度 (2.4.11) において分散力項 ( $\chi$ ) が支配的となり  $A_2$  の値は温度の減少と共に単調に減少するようになる。 $A_2 < 0$  は貧溶媒、 $A_2 > 0$  は良溶媒領域を示す。 $\lambda_a = 0.003$  の曲線は3つのテータ温度を持つことがわかる。まん中のテータ温度は下限臨界共溶温度 (LCST) に対するテータ温度 ( $\theta_L$ ) である。エントロピー損失が大きくなるにつれて、 $\theta_L$  温度は低温側へ移行しているのが解る。

図2.4(a)-(c)は温度-濃度(高分子の体積分率)平面上の相図を示す。図中の数字は高分子の重合度( $n$ )の値を示す。実線は共存曲線 (2.4.7)、点線はスピノダル曲線 (2.4.4)、白丸は臨界相溶点を示す。各々の曲線の極大値が上限臨界共溶温度 (UCST)、極小値が下限臨界共溶温度 (LCST) に対応している。図2.4(a)では重合度の小さい場合、高温側に閉曲線型共存曲線と低温側にUCSTを持った相図が現れる。重合度の増加と共に2相分離領域は増し polyethylene oxide/t-butyl acetate 系<sup>3</sup>で観測された様な砂時計型共存曲線が現れる。この系は図2.3で示した様に  $\tau = 0$  近傍に1つのテータ温度を持つ。また重合度を小さくして行くと閉曲線型共存曲線は小さくなり、ある重合度で上限臨界共溶点と下限臨界共溶点が変わる2重臨界点 (DCP: Double Critical Point) が現れることが解る。また重合度が  $10^3$  と  $10^4$  の間のある値でも閉曲線型共存曲線の下限臨界共溶点と低温側の上限臨界共溶点が変わる2重臨界点が見れる。図2.4(b)は  $\lambda_a = 0.003$  の時の相図を示す。高温側に polyethylene oxide/water 系<sup>2-3</sup>で観測された様な閉曲線型共存曲線が見れる。重合度の増加と共に閉曲線型共存曲線のLCSTは低温側へ、そのUCSTは



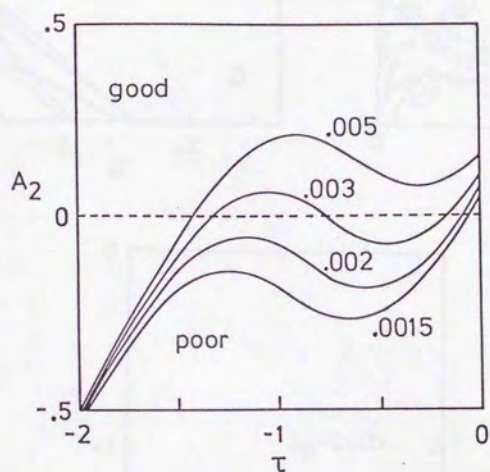


図2.3. 浸透圧の第2ビリアル係数と温度( $\tau$ )の関係。エントロピーパラメター( $\lambda_e$ )の値が変えてある。

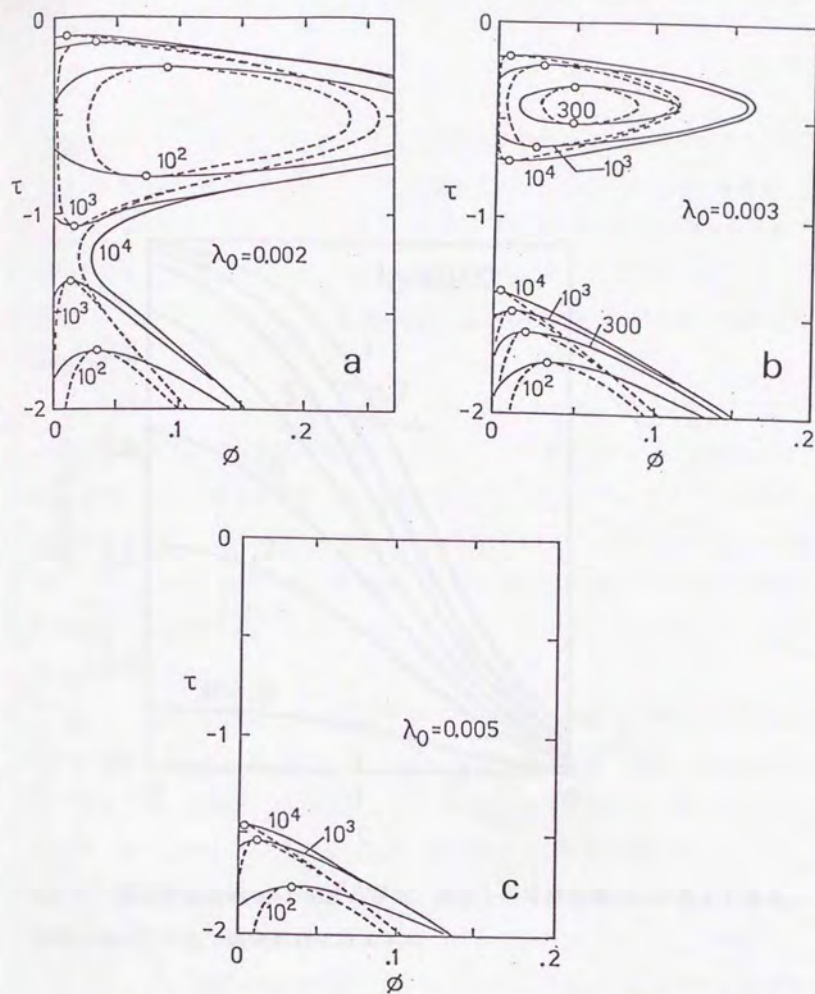


図2.4(a), (b), (c). 温度-濃度 (高分子の体積分率) 平面状の相図。実線 (破線) は共存曲線 (スピノダル曲線) を示す。エントロピーパラメーター ( $\lambda_e$ ) が変えてある: (a)  $\lambda_e = 0.002$ , (b)  $\lambda_e = 0.003$ , (c)  $\lambda_e = 0.005$ .

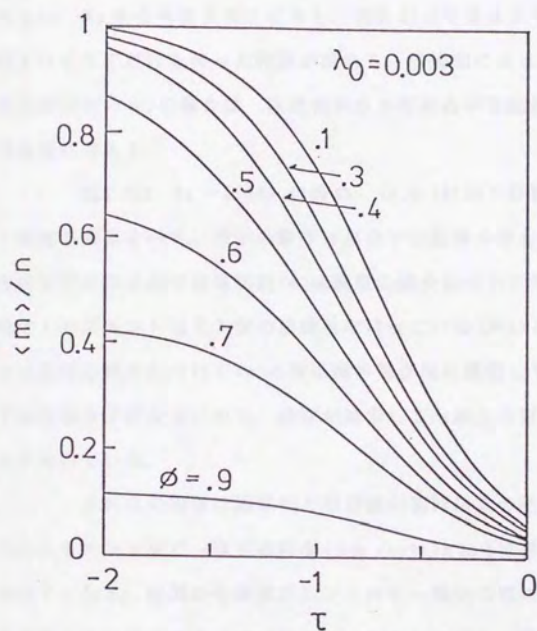


図2.5. 平均溶媒和数 $\langle m \rangle$ と温度の関係。高分子の体積分率( $\phi$ )が変えてある。

温度の減少につれて溶媒和数は増加する。



高温側へ移行する。  $n=100$  に対する閉曲線型共存曲線は消えている。この系は3つのテータ温度を持つので重合度を無限大にしても砂時計型共存曲線は現れない。 $\lambda_0$ をさらに大きくすると、図2.4(c)で見えるように閉曲線型共存曲線は消えUCSTだけを持った相図が現れる。溶媒和による局所的なエントロピー損失が小さい(c)の場合は、高温側から水素結合が支配的となるので閉曲線型共存曲線は消える。

図2.5は  $\lambda_0 = 0.003$  の時の、(2.4.13)から計算した平均溶媒和数 $\langle m \rangle$ と温度の関係を示す。図中の数字は高分子の体積分率を示す。低温側で水素結合は安定になるので溶媒和数 $\langle m \rangle$ は温度の減少につれて増加していくのが解る。鎖は1セグメント当り1個の官能基を持っている( $P=1$ )としたので、希薄な領域では温度の減少につれて $\langle m \rangle$ の値は鎖の重合度に漸近しているのが解る。濃厚系では溶媒分子が少ないので、温度が減少しても鎖上の官能基は溶媒分子と結合出来ないでいる。

これらの相図は溶媒和と相分離の協同現象の結果として現れる。溶媒和によるエントロピー損失の程度( $\delta s_0/k_B = \ln \lambda_0$ )は相図の形を区別する重要な因子となる。相図の全体像はエントロピー損失の値によって、図2.4(a)-(c)で見たように3つのタイプが現れる。しかしながら、実際の系ではこれらの1部が部分的に観測温度範囲で見られるだけである。また溶媒和によって引き起こされたLCSTは、閉曲線型共存曲線の低温側の一部であることが解る。

エントロピー損失の程度( $\delta s_0/k_B = \ln \lambda_0$ )は水素結合形成による分子の配向エントロピー(orientational entropy)の低下や、高分子の近傍での溶媒分子の秩序構造形成の程度を意味する。秩序化する程、エントロピー損失は大きくなり溶液のエントロピーは低下し相分離領域は増える。図2.6は  $\gamma=3.5$ 、

$P=1$ 、 $n=100$  として $\lambda_0$ を  $10^{-3}$  から  $10^{-7}$  まで変えたときの相図(スピノダル曲線)を示す。各々の曲線の内側が2相分離領域である。エントロピー損失

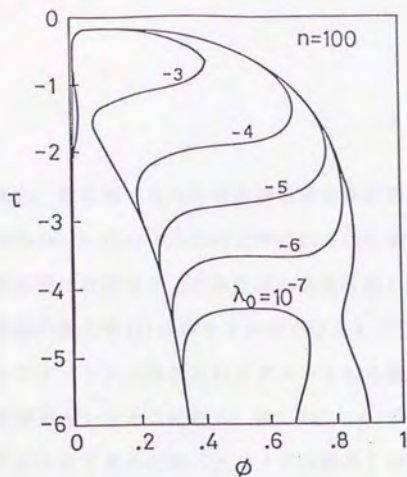


図2.6. エントロピー損失  $\delta S_E = k_B \ln(\lambda_a)$  の値を変えた時の相図。エントロピー損失が大きくなるにつれて相溶領域は狭くなり、 $\lambda_a = 10^{-7}$  では低温側に相溶性の窓が現れる。

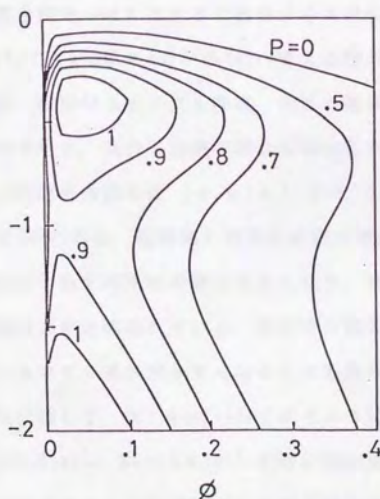


図2.7. 鎖上の官能基の割合 ( $P=f/n$ ) を変えた時の相図。  $P=0$  の場合はFH理論に帰着する。官能基数の増加につれて相図は砂時計型から閉曲線型へと移行している。

の大きい場合、低温側で2つの相分離領域の間に相溶領域が現れる。いわゆる相溶性の窓 (miscibility window) と呼ばれている相図である。

本研究では高分子上の官能基の数を任意に変えることが出来る。高分子上の官能基の数分率 ( $P$ ) の値を1から小さくして行くと、モデル高分子鎖は官能基を持つセグメントと持たないセグメントから構成された、いわゆるランダム共重合体構造をもつようになる。図2.7に  $n=100$ ,  $\lambda_a=0.003$  として官能基の数分率を変えたときの相図 (スピノダル曲線) が示されている。官能基を持たない場合 ( $P=0$ ) は元のFH理論で得られるUCST型相図に帰着する。官能基数の増加と共に相図は砂時計型から閉曲線型へと移行している。高分子上の官能基数も相図の形を区別する重要な因子であることが解る。

鎖の重合度を  $n=1$  とすると低分子の2成分溶液になる。図2.8は  $P=1$ ,  $\gamma=3.5$  として  $\lambda_a$  の値を (a) から (d) へ変えた時の低分子系の相図を示す。実線が共存曲線、破線がスピノダル曲線、白丸が臨界共溶点を示す。斜線の領域は相分離領域を示す。低分子溶液の場合相図は左右対称になる。また閉曲線型共存曲線の上限臨界共溶点は  $(\tau, \phi) = (-1.5, 0.5)$  に現れる。エントロピー損失の大きな (a) の場合、低温側に相溶性の窓が現れている。エントロピー損失が小さくなるにつれて相溶性の窓は大きくなり、(b) ではLCSTとUCSTが交わる2重臨界点が2個現れている。相図中の臨界共溶点は全部で4個になる。さらにエントロピー損失が小さくなると2重臨界点を構成しているLCSTとUCSTは分裂して、図2.8(c)-(d) で見えるように高温側に閉曲線型共存曲線が現れる。図2.8(c) は  $\lambda_a = 5 \times 10^{-7}$  の時の閉曲線型共存曲線のLCST近傍を拡大したものである。この系ではLCSTは全部で3個存在する。図2.8(d) では多くの2成分低分子溶液で観測されている閉曲線型共存曲線<sup>1,7,8</sup> が現れる。この閉曲線型共存曲線は、エントロピー損失がもっと小さくなれば図2.4(c) で見たように消える。また本研究の会合体モデルでは  $\phi=0.5$  で十分低温



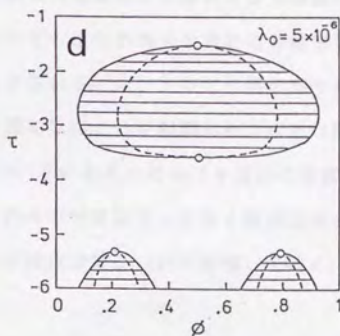
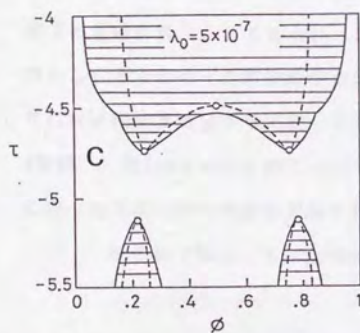
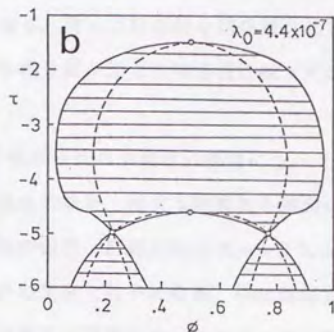
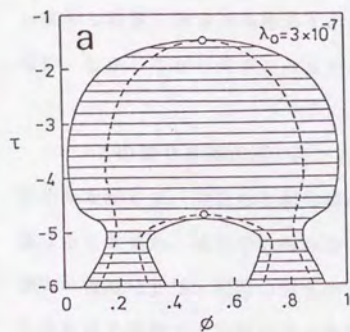


図2.8 (a), (b), (c), (d). 低分子溶液の相図 ( $n=1, P=1, \gamma=3.5, \chi=1/2-\tau$ ).  
 エントロピーパラメター ( $\lambda_0$ ) が変えてある。実線は共存曲線、破線はスピノ  
 ダル曲線、斜線領域は2相分離領域、白丸は臨界共溶点を示す。

にすれば、溶液は必ず相溶することは明かである。なぜなら、低温では溶質分子と溶媒分子間の水素結合は自由エネルギー的に安定になっているので、溶液は純粋な溶質-溶媒会合体の1成分系となる。従って巨視的な相分離は起こらない。しかしながら分子レベルでのマイクロ相分離が起こる可能性は残っている。

この節では溶媒和が起こる高分子溶液や低分子溶液の相図についての計算結果を示した。溶媒和と相分離の協同現象の結果、様々な特徴ある相図が出現することを見た。高分子の重合度・官能基の個数・溶媒和によるエントロピー損失の程度などは、相図の形を決定するのに重要な因子となる。特に溶媒和による高分子近傍での溶媒分子の秩序構造の程度に関係した、エントロピー損失 ( $\delta s_0/k_B = \ln \lambda_0$ ) の値はLCSTを記述するための重要なパラメーターとなる。エントロピー損失が十分小さければ、高温側から溶媒和が支配的となり溶液は相溶する領域がほとんどであるが、エントロピー損失の増加と共に相分離領域が増しLCSTを持った閉曲線型共存曲線が現れる。エントロピー損失が十分大きければ相溶領域はさらに狭くなり、溶媒和は起こるが相溶しなくなる(図2.4参照)。図2.4でエントロピーパラメーター( $\delta s_0$ あるいは $\lambda_0$ )を紙面に垂直方向に取った3次元的な相図を想像すればこれらの事情はもっと良く理解出来る。

次の節ではLCST近傍の熱力学的物理量について考察して行く。

## 2.7 モデル計算：下限臨界共溶温度近傍の熱力学的物性

この節ではLCST近傍の熱力学的物理量として、2.5節で得られた相互作用パラメーター・混合熱・混合エントロピー、などについてのモデル計算を行い、溶媒和が支配的な高分子溶液の熱力学的挙動について考察する。

以下では1つの例としてLCSTに対するテータ温度( $\theta_L$ ; 浸透圧の第2ビリアル係数が消える温度)が、 $\theta_L = 31^\circ\text{C}$  になるモデル系を設定する。PNI PAM/water<sup>26</sup>、PVME/water<sup>27</sup>などが $\theta_L = 31^\circ\text{C}$ に対応している。(2.4.11)を用いて浸透圧の第2ビリアル係数が、 $31^\circ\text{C}$ でゼロになるように3つのパラメターの値( $\Delta U$ ,  $\delta \epsilon_a$ ,  $\delta s_a$ )の組を選ぶ。得られたパラメターの組のいくつかを表2.1に示す。3つの値は $P=1$ として、 $\Delta U$ と $\delta \epsilon_a$ を与えて $A_2(\theta_L)=0$ を満たすように $\delta s_a$ の値を決めた。分散力エネルギーは $\Delta U=0.8\text{kcal/mol}$ に固定してある。表2.1から解るように、水素結合エネルギーが大きくなるほどエントロピー損失は大きくなっている。

(a), (b), (c)の3つの場合について、第2ビリアル係数と温度の関係を図2.9(a)に示す。どの場合も $31^\circ\text{C}$ で $A_2=0$ となり、また全部で3つのテータ温度を持っていることが解る。相図の全体像は図2.4(b)で計算したものと定性的には同じである。閉曲線型共存曲線のUCSTに対するテータ温度( $\theta_{U1}$ )はかなり高温にあるため、観測される可能性は殆ど無い。また低温側のUCSTに対するテータ温度( $\theta_{U2}$ )も溶液の凝固などが起これば観測されない。実験的には $\theta_L$ 温度近傍だけが多くの高分子溶液で観測されている。図2.9(b)は表2.1の(b)のパラメターを用いて計算したスピノダル曲線である。重合度の小さい場合PEO/water系で観測されたような閉曲線型共存曲線が現れている。

図2.10は $\theta_L$ 温度近傍における第2ビリアル係数(2.4.11)と、第3ビリアル係数(2.4.12)の温度依存性を示す。温度の減少につれて第3ビリアル係数の値も増加している。この結果はPVME/水系の実験結果<sup>27</sup>と定性的に一致する。2.4節の最後に示した様に、第2・第3ビリアル係数の値は平均溶媒和数 $\langle m \rangle$ の増加とともに大きくなる。図2.11に示すように平均溶媒和数は温度の減少につれて増加するので第3ビリアル係数も大きくなることがわかる。低温側では溶媒和が支配的となるので、セグメント間の有効的な排除体積を増加させ



	$\Delta U$ (kcal/mol)	$-\delta \varepsilon_a$ (kcal/mol)	$\delta S_a/k_B$ $= \ln \lambda_a$
(a)	0.8	-3.2	-4.7642
	0.8	-4.8	-7.3957
	0.8	-6.4	-10.0278
(b)	0.8	-8.0	-12.6589
(c)	0.8	-12.8	-20.5537

表2.1.  $\Theta_c = 31^\circ\text{C}$ を満たすパラメタの値。水素結合エネルギー( $-\delta \varepsilon_a$ )が大きいほど、エントロピー損失( $\delta S_a$ )も大きくなる。

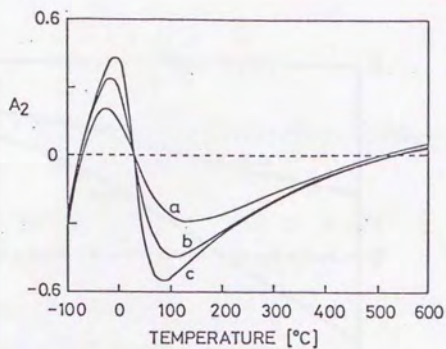


図2.9(a). 表2.1の(a), (b), (c)の場合について計算した、第2ビリアル係数と温度の関係。

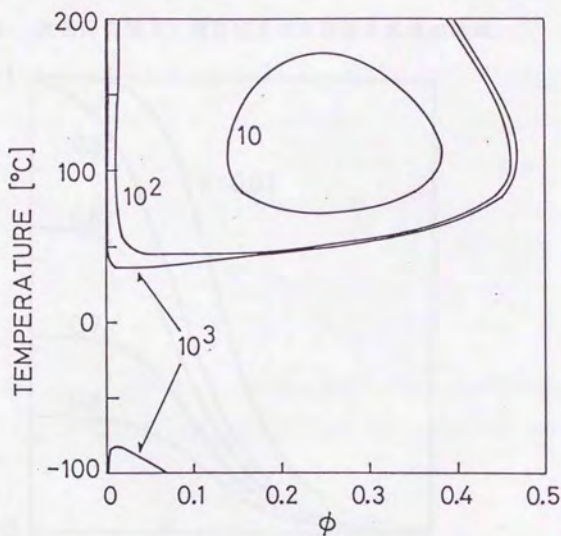


図2.9(b). 表2.1の(b)のパラメターを用いて計算した相図。高分子のセグメント数  $n$  が変えてある。

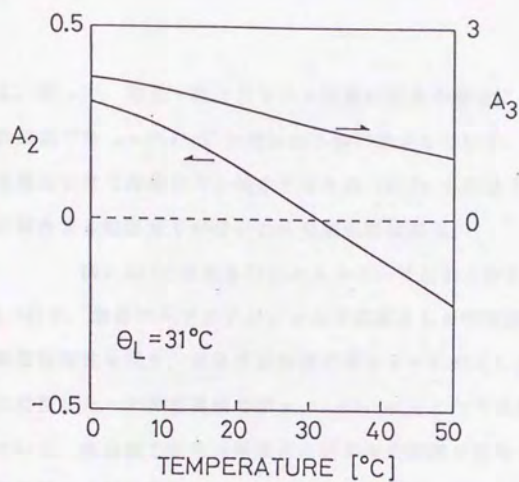


図2.10. 浸透圧の第2・第3ビリアル係数と温度の関係。

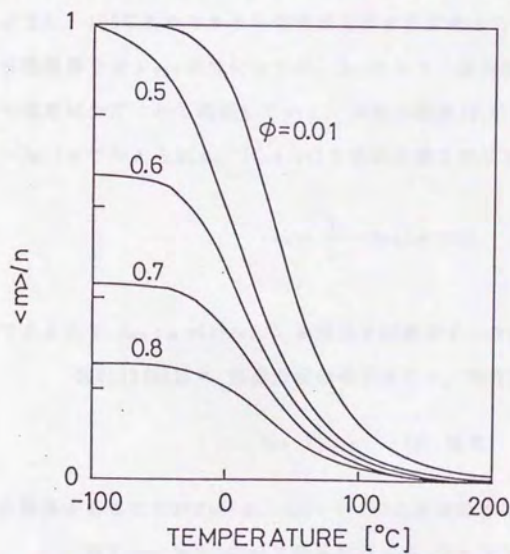


図2.11. 平均溶媒和数と温度の関係。高分子の体積分率が変えてある。



る。従って、第2・第3ビリアル係数は温度の減少につれて大きくなる。十分低温側では  $x = P\langle m \rangle / f$  の値はある値に漸近していく。希薄な系では高分子上の官能基は全て溶媒分子と結合するため  $\langle m \rangle / n$  の値は1へ漸近するが、濃厚系では結合する溶媒分子がないため溶媒和数は減る。

図2.12(a)は混合自由エネルギーで定義された相互作用パラメーター(2.5.11)と、溶媒の化学ポテンシャルで定義された相互作用パラメーター(2.5.18)の温度依存性を示す。高分子の体積分率を  $\phi = 0.01$  として計算した。希薄な領域に注目した。十分高温側では  $\chi_{eff} = \chi_{\mu 0} = \chi$  となり温度の減少につれて増加していく。高温側では系は溶媒和の効果は支配的ではなく、分散力に起因した相互作用( $\chi$ )が支配的である。100℃あたりから(2.5.11), (2.5.18)の溶媒和項が支配的となり  $\chi_{eff}$ ,  $\chi_{\mu 0}$  は温度の減少と共に減少してくる。図2.11に示したように、100℃あたりから平均溶媒和数は温度減少につれて急激に増加する。十分低温側では  $\chi_{eff}$  は負になるが、 $\chi_{\mu 0}$  はもう一度分散力( $\chi$ )が支配的となるから温度減少につれて増加していく。両者の差は(2.5.6)から  $\chi_{\mu 0} - \chi_{eff} = (\chi_{\mu 0} - \chi_{\mu 1}) \phi$  で与えられる。(2.4.11)で求めた第2ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi_{\mu 0} (\phi \ll 1) \quad ,$$

であるので  $\chi_{\mu 0} (\phi \ll 1) = 1/2$  を満たす温度がテータ温度に対応している。

図2.12(b)は  $\Theta_L$  温度近傍の様子を示す。明らかに  $\Theta_L$  温度では

$$\chi_{\mu 0} > \chi_{eff} \quad (\Theta_L \text{ 温度})$$

の関係があることがわかる。  $\chi_{eff} = 1/2$  となる温度は  $\Theta_L$  温度より高温側にある。

図2.13は図2.12(a)で計算した  $\chi_{eff}$  のエンタルピー項(2.5.12)と、エントロピー項(2.5.13)の温度依存性を示す。

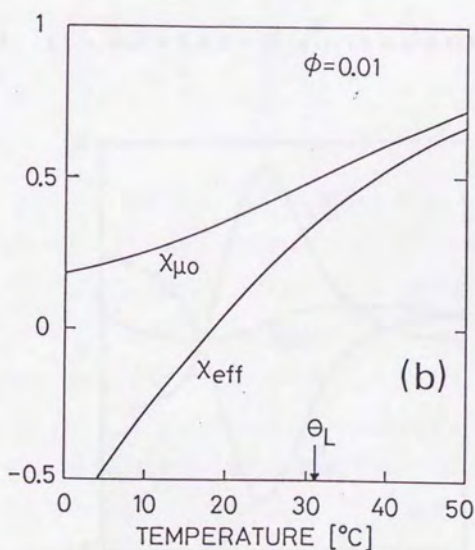
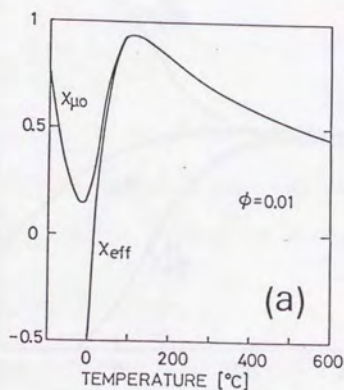


図2.12 (a), (b). 混合自由エネルギーで定義された相互作用パラメーター  $\chi_{eff}$  と、溶媒の化学ポテンシャルで定義された相互作用パラメーター  $\chi_{\mu 0}$  の温度依存性。図2.12 (b) は  $\Theta_L$  温度近傍を拡大した。

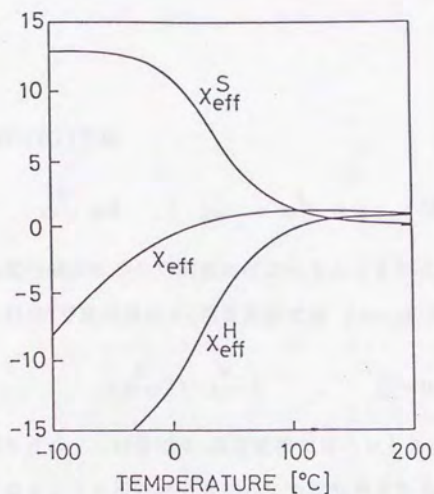


図2.13.  $x_{eff}$  のエンタルピー項 ( $x_{eff}^H$ ) とエントロピー項 ( $x_{eff}^S$ ) の温度依存性。

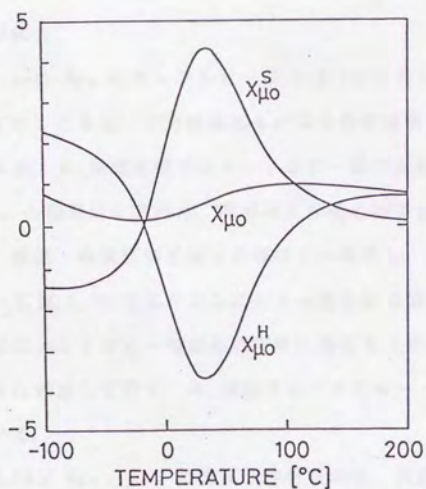


図2.14.  $x_{\mu o}$  のエンタルピー項 ( $x_{\mu o}^H$ ) とエントロピー項 ( $x_{\mu o}^S$ ) の温度依存性。



高温側 ( $T \gg \theta_L$ ) では

$$\chi_{eff}^S \approx 0, \quad \chi_{eff} = \chi_{eff}^H = \chi, \quad (T \gg \theta_L)$$

であるが温度の減少につれて溶媒和によってエントロピー項 ( $\chi_{eff}^S$ ) が生成される。図 2.12 (b) で見た様に  $\theta_L$  温度近傍では  $\chi_{eff} > 0$  であるので

$$|\chi_{eff}^S| > |\chi_{eff}^H|, \quad (T \sim \theta_L)$$

の関係が成り立つ。この様に  $\theta_L$  温度近傍ではエントロピー項が支配しているので LCST はエントロピーが引き起こした相転移である。また  $\theta_L$  温度より低温側の  $20^\circ\text{C}$  当りでは  $\chi_{eff} < 0$  となるので

$$|\chi_{eff}^S| < |\chi_{eff}^H|, \quad (T < \theta_L)$$

であることが解る。

図 2.14 は  $\chi_{\mu 0}$  のエンタルピー項 (2.5.20) とエントロピー項 (2.5.21) が温度に対して示してある。十分低温あるいは十分高温側ではエンタルピー項が支配的であるが、 $\theta_L$  温度近傍ではエントロピー項が支配的である。相互作用パラメーター  $\chi_{\mu 0}$  の物理的な解釈は、高分子と非結合溶媒分子間の相互作用を示すものである。低温・低濃度側では  $\chi$  の値は 1 へ漸近し、温度に対して変化しなくなる。従って (2.5.20) で見たようにもう一度分散力相互作用 ( $\chi$ ) が支配的となる。ここではエントロピー項はある定数に漸近するがエンタルピー項は温度の減少とともに増加して行く。 $\theta_L$  温度でエンタルピー・エントロピー項の傾きが変わっている。

図 2.15 は  $\chi_{\mu 0}$ ,  $\chi_{eff}$  の濃度依存性を示す。温度が  $10^\circ\text{C}$ 、 $\theta_L = 31^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$  と変えてある。低温になるにつれて相互作用パラメーターの値は負の方向へ大きくなる。 $T > \theta_L$  では  $\chi_{\mu 0}$ ,  $\chi_{eff}$  ともに正であり両者の差は顕著ではない

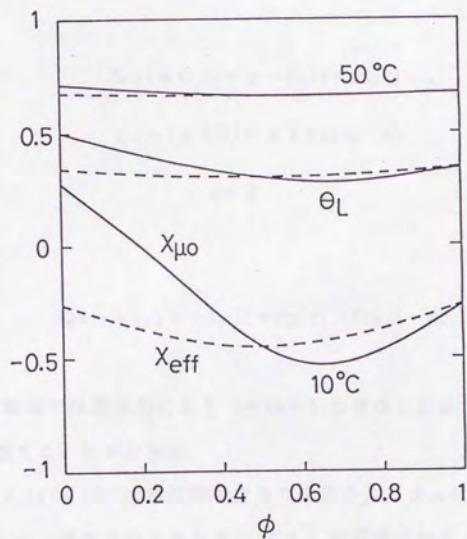


図2.15.  $z_{\mu 0}$  (実線),  $x_{eff}$  (破線) の濃度依存性。温度が変えてある。

が、 $\theta_L$  温度の低温側の  $10^\circ\text{C}$  ( $T < \theta_L$ ) では濃度の増加につれて  $\chi_{ue}$  は正から負の値へ減少している。 $\chi_{eff}$  は低温側の相溶領域では負になり、また  $\phi = 0.5$  に対して左右対称になる。 $\chi_{eff}$  のこの挙動は EVA/CPE ブレンド系で測定された結果<sup>26</sup> と定性的に一致する。両者の差 ( $\chi_{ue} - \chi_{eff}$ ) は低濃度・低温側ほど大きくなる。十分希薄な領域では

$$\chi_{ue}(\phi \ll 1) = \chi - Px(1 + Px/2) \quad ,$$

$$\chi_{eff}(\phi \ll 1) = \chi + P \ln(1-x) \quad ,$$

$$x = \tilde{\chi} \quad ,$$

であるので

$$\chi_{ue} - \chi_{eff} = -Px(1 + Px/2) - P \ln(1-x) \quad ,$$

となる。低温側では溶媒和により  $x = \langle m \rangle / f$  の値は 1 に近づくので、この差は  $x=1$  で発散することがわかる。

図 2.16 (a) - (c) は単位格子点当りの混合エンタルピー ( $\Delta h$ )・混合エントロピー ( $\Delta s$ )・混合自由エネルギー ( $\Delta f_u$ ) の濃度に対する挙動を示す。温度が変えてある。混合エンタルピーは (2.5.14) によって与えられる。図 2.16 (a) からわかるように、温度の減少とともに混合エンタルピーは負の方向へ大きくなっている。低温ほど水素結合はエネルギー的に安定であるので混合熱は負になる。(2.5.12) の溶媒和の項が混合熱を負 (発熱系) にしている。この結果は PE0/water の実験<sup>2</sup> と定性的に一致している。

混合エントロピーも同様に、低温ほど負の方向へ大きくなる (図 2.16 (b))。  $\theta_L$  温度近傍では混合エントロピーは負になっている。混合により負のエ



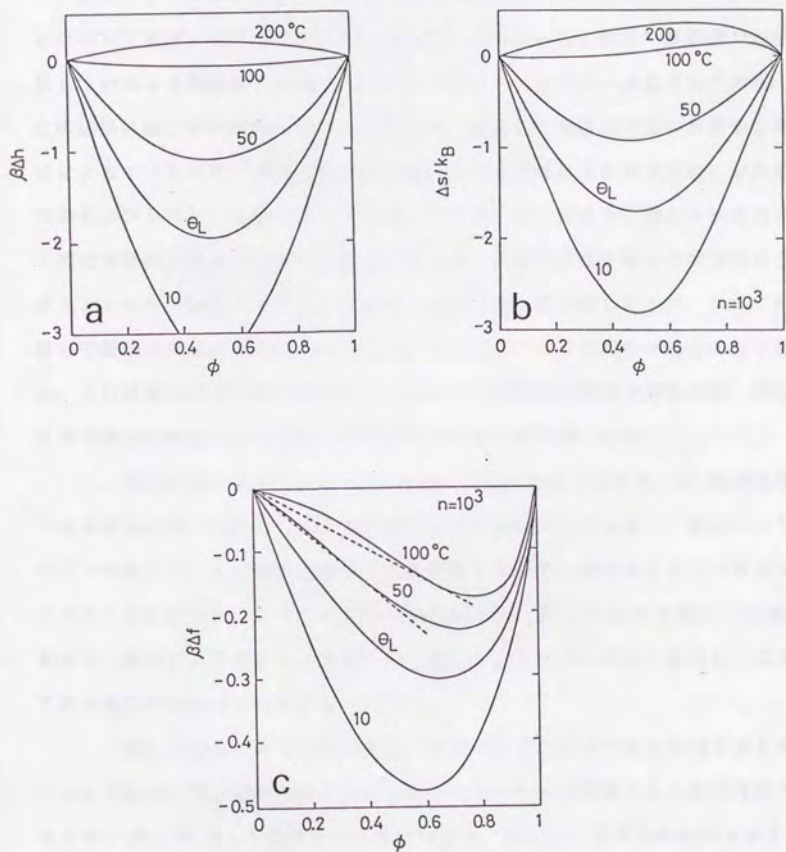


図2.16 (a), (b), (c). 単位格子点当りの混合エンタルピー (a), 混合エントロピー (b), 混合自由エネルギー (c) の濃度依存性。温度が変えてある。図2.16 (c) の破線は共通接線を示す。

ントロピーが生じるのは(2.5.15)の溶媒和の項( $\chi_{eff}$ )が原因となっている。  
 また50℃で溶液は相分離状態にあるが10℃では相溶状態にある。高温側で相分離しているより低温側で相溶している方が系のエントロピーは低下している。  
 この結果は熱力学的原理に従うものである。高分子と溶媒分子間の水素結合形成によるエントロピー損失(高分子近傍における溶媒分子の秩序形成)が溶液の混合エントロピーを低下させているのである。仮に溶媒分子間あるいは高分子間の水素結合形成のほうが支配的であれば、高温側で相分離した状態のほうのエントロピーは低下するはずである。なぜなら、相分離した上に、さらに同種分子間の水素結合形成によるエントロピー損失の大きな寄与があるからである。これは熱力学的原理に反する。したがって同種分子間の水素結合が、異なる分子間の水素結合より支配的な場合はLCSTは出現しない。

混合自由エネルギーは  $\Delta f_v = \Delta h - T\Delta s$  で与えられる。 $\Theta_L$ 温度近傍では溶媒和の項が支配的であるので混合により負のエントロピー、負のエントロピーが生じる。その結果高温ほど混合自由エネルギーは大きくなり(自由エネルギー的に不利)、LCSTで相分離を起こす。図2.16(c)の点線は共通接線を示す。混合により負のエントロピー、負のエントロピーが生じるのはLCST系の熱力学的条件と一致する。

図2.17はLCST近傍の温度-濃度平面上のいろいろな領域をまとめたものである。相分離挙動は溶媒の化学ポテンシャルで定義された相互作用パラメーター( $\chi_{\mu\phi}$ )によって理解することが出来る。 $\chi_{\mu\phi} > 1/2$  は貧溶媒領域を示す。この領域では高分子の分子量に依存して図2.9(b)で見たように相分離する。白い領域は良溶媒領域( $0 < \chi_{\mu\phi} < 1/2$ )を示す。また高濃度で低温側に  $\chi_{\mu\phi}$  が負になる領域が現れる。ここでは溶媒分子は高分子に対して極良溶媒的になる。またLCSTに対するテータ温度( $\chi_{\mu\phi} = 1/2$ となる温度)は濃度に殆ど依存していないのに対して、低温側のUCSTに対するテータ温度は濃度の増加につれて減

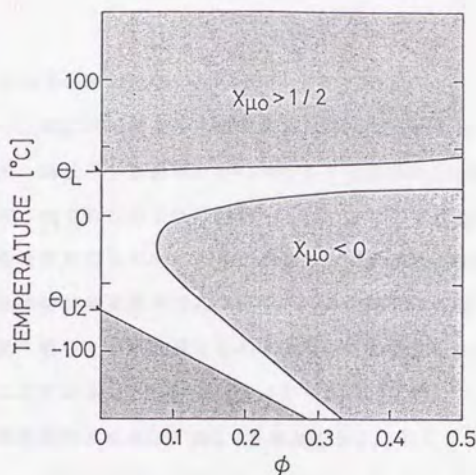


図2.17. 溶媒和が支配的な高分子溶液の様々な領域:  $\chi_{\mu 0} > 1/2$  (貧溶媒領域),  $0 < \chi_{\mu 0} < 1/2$  (良溶媒領域),  $\chi_{\mu 0} < 0$  (極良溶媒領域).

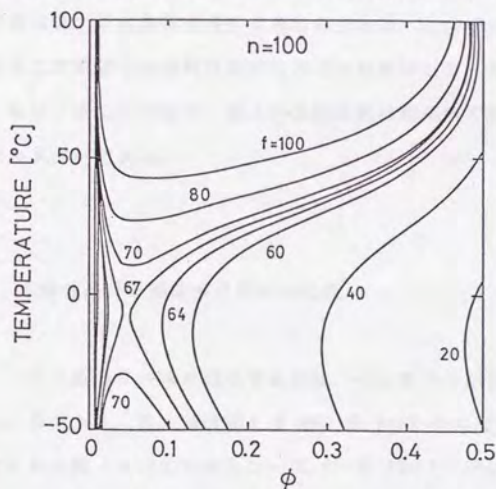


図2.18. 高分子 ( $n=100$ ) 上の官能基数 ( $f$ ) を変えたときの相図。  $f < 67$  以下では LCST は出現しないことが解る。



少しているのがわかる。

図2.18は高分子上の官能基の数を変えたときの相図（スピノダル曲線）を示す。高分子の重合度を $n=100$ として官能基数( $f$ )が変えてある。官能基数の減少につれてLCSTは低温側へ、またUCSTは高温側へ移行している。 $f=67$ あたりでUCSTとLCSTが交わる2重臨界点が現れる。官能基数が少ない場合砂時計型相図が現れている。1本の高分子を構成しているセグメントのうち約7割以上が官能基を含んでいないとLCSTは出現しないことが解る。同様なことがエントロピーパラメーター( $\delta s_0$ )に対しても結論できる。エントロピー損失が大きな系ほど図2.4で見たように、LCSTは低温側へ移行してくる。

以上のように本研究で構築した溶媒和理論は閉曲線型共存曲線や、そのLCST近傍の熱力学的物性を詳細に記述することが出来、得られた結果はLCST系の熱力学的条件を満足するものである。この様に、溶媒和はLCSTを引き起こす重要な物理的現象になることが明かとなった。また溶媒和によるエントロピー損失の程度や、鎖上の官能基数は高温側で相分離を引き起こす重要なパラメーターである。

## 2.8 水溶性高分子溶液の相図との比較

ある高分子が水に相溶するのは、その高分子が親水基(官能基)を持っているためである。親水基は例えばPEOやPVME上の酸素である。しかし親水基をたくさん持っていたとしてもセルロース<sup>29</sup>やPMO<sup>24</sup>などのように相溶しない場合もある。前者は水素結合などによって鎖が安定に結晶化しているためであり、また後者は相溶するためには、水の構造を大きく破壊しなければならない、

従って自由エネルギー的に不利になるので相溶しないと思われる<sup>24</sup>。水に相溶する水溶性高分子の代表的な例として PVME, PEO, PNIPAM などがある。

高分子の親水基と水分子間の水素結合は低温側でエネルギー的に安定になる。しかしながら高分子のまわりに作る水和水の秩序構造が溶液のエントロピーを低下させる。ある高分子が水に相溶するかどうかは、このエネルギーとエントロピーの競合によって決まる。理論で用いたパラメター  $\delta \epsilon_{\text{H}}$  と  $\delta s_{\text{H}}$  によってこれらの定性的な議論ができる。

図 2.19 (a) は polyethylene oxide (PEO) / water 系で観測された相図<sup>3</sup>

と理論計算の比較を示す。PEO の分子量は 2180 から 100万 までが用いられている。曲線は計算から得られた共存曲線を示す。図中の数字は計算に用いたセグメント数 ( $n$ ) を示す。パラメターの値は、 $P=1$  として他のパラメターで実験と合わせた。見積られたパラメターの値は、水素結合エネルギーが  $\delta \epsilon_{\text{H}} = 8.76 \text{ kcal/mol}$ 、エントロピー損失が  $\delta s_{\text{H}} / k_{\text{B}} = -11$ 、 $\chi = 0.5 - 730/T$  である。

図 2.19 (b) は同じパラメターを用いて計算した PEO に水和している水分子の平均数 (2.4.13) を PEO のセグメント数で規格化した値を、温度に対して計算したものである。PEO の濃度が変えてある。希薄領域の  $100^\circ\text{C}$  近傍 (LCST 近傍) で水和水の数は温度増加につれて急激に減少しているのがわかる。これらの結果は PEO 上の酸素分子と水分子間の水素結合形成が LCST を引き起こしている<sup>24, 30</sup> ということを指摘するものである。温度が増加するにつれ水素結合は壊れ、水は高分子に対してより貧溶媒になると理解することが出来る<sup>30</sup>。図 2.19 (c) は  $80.3^\circ\text{C}$  における混合熱 ( $\Delta H$ ) の実験データと理論計算の比較を示す。 $(2.5.14)$  を用いて混合熱は  $a^3 \beta \Delta H = \chi_{\text{eff}} n \phi (1 - \phi)$  で与えられるので、単位格子点のサイズを  $a = 7.3 \text{ \AA}$  として、 $80.3^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  の場合について計算した。理論上、混合熱の分子量依存性は現れないが、実験データは高濃度側でわずかに現れている。高分子と溶媒分子の水素結合形成が混合熱を負にしている。(2

.5.12)の溶媒和項が支配的であるため混合熱は負になる。また混合熱は正の温度依存性 ( $d\Delta H/dT > 0$ )<sup>31</sup> を示すことが解る。

図2.20(a)は polyvinylmethylether (PVME)/water 系で観測された L C S T 型相図<sup>27</sup> と理論計算の比較を示す。破線はスピノダル曲線、実線は共存曲線、図中の数字は高分子のセグメント数 (n) を示す。黒丸は PVME/water 系で観測された曇り点曲線を示す。PVME の分子量は 70000 である。パラメターの値は表2.1の (a), (b), (c) を用いた。(a) から (c) へ向かうにつれて各々の共存曲線の L C S T は  $\theta$  (温度へ近づき、L C S T 近傍の共存曲線はなめらかになっていく。

またPNIPAM鎖などのように側鎖に大きな疎水基を持つ場合、疎水性相互作用も重要な因子となることは明らかである。本研究ではこの疎水性相互作用については、物理的に特に取り扱ってはいないがパラメター  $\delta s_0$  の中に含まれるものとして定性的に理解することが出来る。疎水基のまわりに作る水和構造は溶液のエントロピーを低下させる<sup>32</sup>。従ってエントロピーパラメター  $\delta s_0$  は、(1)親水基と水分子間の水素結合形成によるエントロピー損失(配向エントロピーの低下)と、(2)疎水基のまわりに作る水和構造によるエントロピー損失、の2つの項から成り立つと考えられる。両方とも系のエントロピーを低下させる重要な因子である。

図2.21で示すように、エントロピー損失の増加につれて L C S T は低温側へ移行する(図は L C S T 近傍のスピノダル曲線を示す)。この結果は、疎水効果は L C S T を低温側へ移行させる、ということを示す。L C S T は PEO で 100°C<sup>3</sup>、PEOX で 60°C<sup>33</sup>、PVME で 34°C<sup>27</sup>、PNIPAM で 32°C<sup>26</sup> であるのでエントロピー損失の大きい順にならべると

$$\text{PNIPAM} > \text{PVME} > \text{PEOX} > \text{PEO}$$



である。この中では PEO/water 系が最もエントロピー損失の小さい系である。Kjellender<sup>24</sup> が考察している様に PEO 上の酸素分子と水分子間の水素結合形成は水の構造破壊を最小限にとどめている。したがって高分子と水分子間の水素結合形成によるエントロピー損失は少なくすむと考えることが出来る。また PNIPAM 鎖は側鎖に大きな疎水基を持っている。従って、疎水基のまわりに作る水和構造がエントロピーを低下させるので、エントロピーパラメーター ( $\delta s_0/k_B$ ) の値は負の方へ大きくなる。理論と実験の比較から PEO/water 系で  $\delta s_0/k_B = -11$ , PVME/water 系で  $\delta s_0/k_B = -20$  であった。疎水性相互作用のもとと定量的な記述は両親媒性分子のミセル化や、水中における高分子の凝縮構造には重要な因子となるであろう。

水の構造形成や疎水効果などの多くの難問が控えてはいるが、本研究は多くの水溶性高分子溶液で観測されている LCST の出現は、高分子と水分子間の水素結合の崩壊の観点によって理解することが出来、またその LCST は閉曲線型共存曲線の低温側の一部分である、ということを指摘する。また疎水効果は LCST を低温側へ移行させるが、LCST を出現させる機構は高分子と水分子間の水素結合が主要な要因となっている、ということを指摘する。

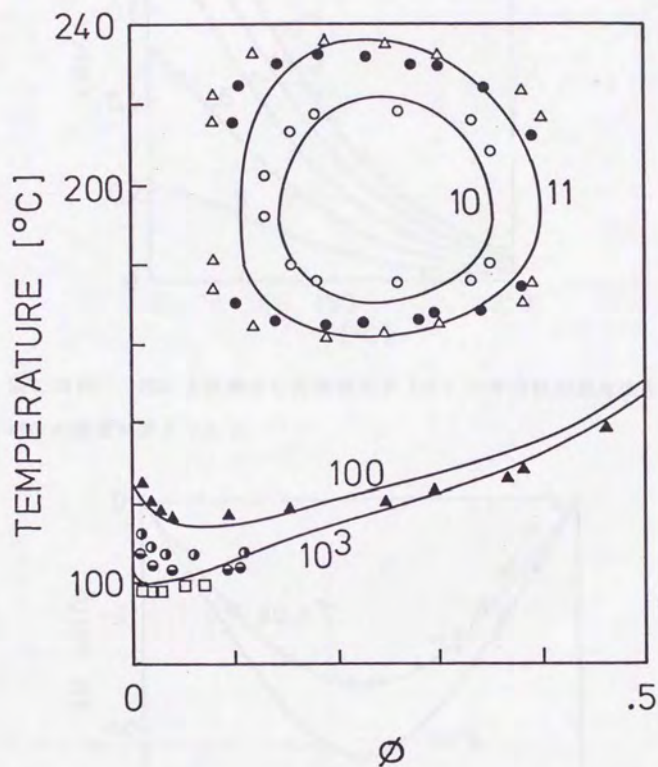


図2.19(a). polyethylene oxide(PEO)/water 系で観測された閉曲線型共存曲線と理論の比較。実線は理論から得られた共存曲線を示す。図中の数字は計算で用いたセグメント数  $n$  を示す。PEO の分子量: ○ (2180), ● (2270), △ (2290), ▲ (8000), ● (14.4 × 10<sup>3</sup>), ● (21.2 × 10<sup>3</sup>), □ (1020 × 10<sup>3</sup>)。

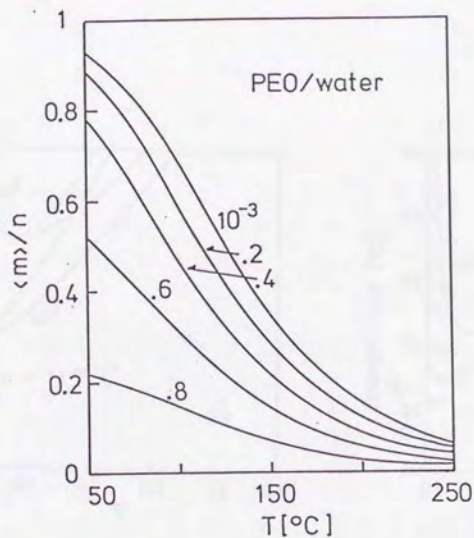


図2.19 (b). PEO 上に結合した溶媒分子 (水) の平均数の温度依存性。  
PEO の濃度を変えてある。

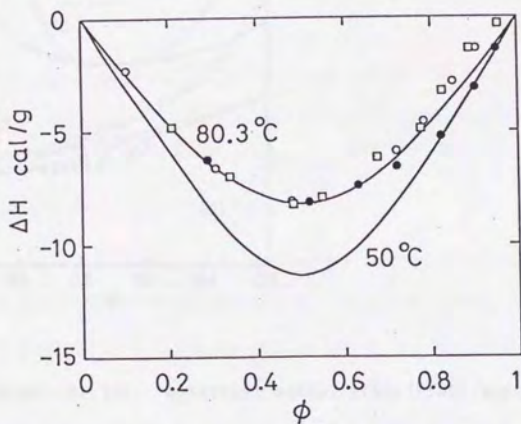


図2.19 (c). 80.3°Cにおける PEO の水溶液の混合熱の実験データと理論計算の比較。 PEO の分子量:  $\square$  (5000),  $\circ$  (3000),  $\bullet$  (300)。



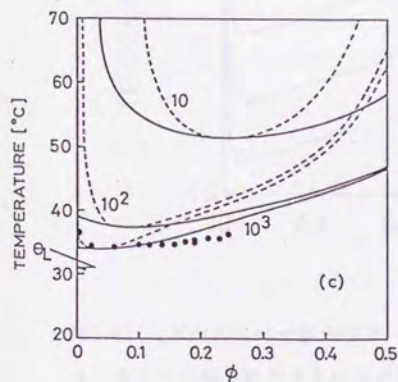
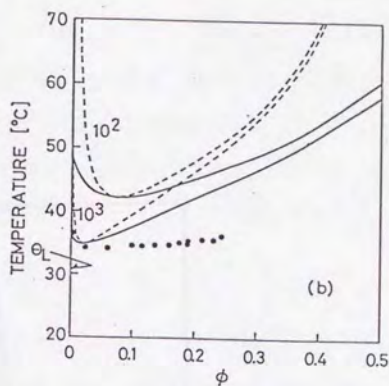
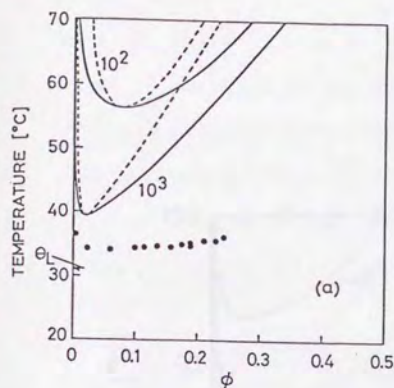


図2.20 (a), (b), (c). polyvinyl methyl ether (PVME)/water 系で観測された相図と理論の比較。破線はスピノダル曲線、実線は共存曲線、数字はセグメント数を示す。黒丸は分子量 70000 の PVME の実験データを示す。(a), (b), (c) は表2.1.のパラメーターを用いて計算した相図である。

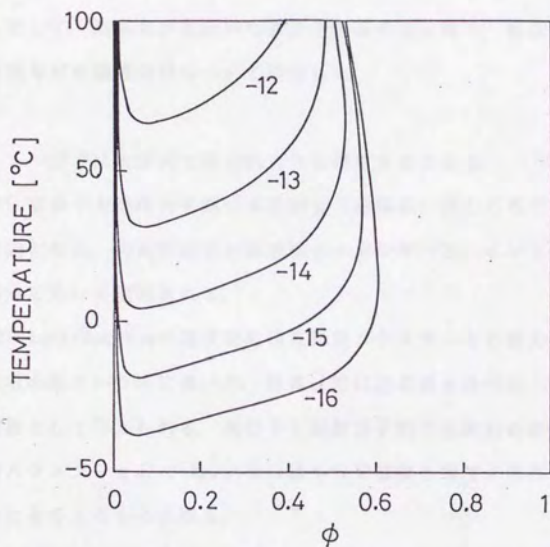


図2.21. エントロピー損失の値  $\delta s_0/k_B$  が -12 から -16 まで変えてある。高分子の回りに作る水和水が秩序化される程 ( $|\delta s_0/k_B|$  の値が大きい)、LCSTは低温側へ移行する。パラメータは  $n=100$ ,  $P=1$  他のパラメータは表2.1(b)を用いた。

## 2.9 まとめ

この章では高分子と溶媒分子間で水素結合の様な、強い相互作用が起こる高分子溶液の相分離挙動を記述するための統計力学的理論を構築した。Flory-Hugginsの格子理論を基礎として、溶媒和を会合平衡としてとりあつた。そして、溶媒和が支配的な高分子溶液の相分離や、相互作用パラメター、混合熱などの溶液物性について注目した。

以下に本研究で得られた主な結果をまとめる。

(1) 高分子と溶媒分子間の水素結合（溶媒和）はLCSTを出現させる主要な要因となる。相溶性はその水素結合エネルギーと、エントロピー損失の競合の観点において説明される。

(2) Flory-Hugginsの現象論的相互作用パラメターを分散力エネルギー項と溶媒和項の和という形に導いた。前者は常に正の値を持つが、後者が温度と濃度の関数として与えられる。高分子と溶媒分子間で水素結合が起こる結果、相互作用パラメター $\chi_{eff}$ ,  $\chi_{\mu s}$ ,  $\chi_{sp}$ はもはや温度と濃度に依存した自由エネルギー変化を与えるものとなる。

(3) 本研究は、水溶性高分子溶液で観測されているLCSTの出現は、高分子の親水基と水分子間の水素結合の崩壊の観点によって理解することが出来る、ということを指摘するものである。低温側では高分子と水分子間の水素結合が支配的であるので溶液は相溶している。温度を上げるにつれて徐々に水素結合が切れていく。従って、高温側では巨視的な相分離が起こる。この現象には、高分子の極近傍における水和水（結合水）の数や、水和水によるエントロピー損失が重要な物理量となる。

(4) 理論は5個のパラメターをもつ；重合度 $n$ 、官能基数 $f$ 、分散力エネルギー



$-\Delta U$ , 水素結合エネルギー $\delta\epsilon_{\theta}$ , エントロピー損失 $\delta s_{\theta}$ . このうち $n$ と $f$ は鎖の化学的構造から見積ることが出来る。また $\delta\epsilon_{\theta}$ や $\delta s_{\theta}$ は赤外分光法によって決定することが出来る。従って、LCSTに対するテータ温度( $\theta_L$ )が解れば $A_2(\theta_L)=0$ を満たすように $\Delta U$ を決めることが出来る。

本研究を通して得られた、溶媒和が支配的な高分子溶液の特徴(異常性)は次のようにまとめることが出来る。

(1) 高分子溶液における溶媒和の効果は、LCST型相図・閉曲線型相図・砂時計型相図など、特徴ある相図を引き起こす主要な要因となる。また溶媒和によって引き起こされたLCSTは閉曲線型共存曲線の低温側の一部である。

(2) 溶媒和による局所的なエントロピー損失が大きいほど、LCSTは低温側へ移行する。なぜならそのエントロピー損失が溶液のエントロピーを低下させるため、相溶領域は減少する。また、鎖のセグメント数の増加につれて、また鎖上の官能基数の低下につれて、LCSTは低温側へ移行する。

(3) LCST近傍では、浸透圧の第2, 第3ビリアル係数の値は温度の低下につれて増加する。なぜなら温度の低下につれて溶媒和数が増加するので、セグメント間の有効的な排除体積が大きくなるからである。

(4) FH理論形式での、高分子-溶媒分子間の現象論的相互作用パラメーター $\chi_{eff}$ ,  $\chi_{\mu\theta}$ ,  $\chi_{sp}$ の値は実験に依存する。 $\theta_L$ 温度では $\chi_{\mu\theta} > \chi_{eff}$ の関係が成り立つ。

(5)  $\theta_L$ 温度近傍で $\chi_{\mu\theta}$ は濃度の関数として極小値を持ち、低温・高濃度側の相溶領域で $\chi_{\mu\theta} < 0$ になる極良溶媒領域が現れる。

(6)  $\theta_L$ 温度近傍では相互作用パラメーターのエントロピー項は正、エンタルピー項は負になる。また $\theta_L$ 温度で|エントロピー項| > |エンタルピー項|の関係が成り立ち、その低温側では|エントロピー項| < |エンタルピー項|の関

係が成り立つ。

(7)  $\theta$ 、温度近傍では、混合熱・混合エントロピー共に負になる。高分子と溶媒分子間の水素結合（溶媒和）が系を発熱系にし、また溶媒和という秩序形成が混合により負のエントロピーを生成させる。

(8) ポリスチレン/シクロヘキサン系などの非極性高分子溶液においては、混合熱 ( $\Delta H$ ) の温度依存性は  $(d\Delta H/dT) < 0$  であるのに対して<sup>34</sup>、溶媒和が支配的な溶液は  $(d\Delta H/dT) > 0$  となる。

## 2 章の参考文献

- (1) C.S.Hudson, Z.Phys.Chem. 47, 113 (1904).
- (2) G.N.Malcolm and J.S.Rowlinson, Trans. Faraday Soc. 53,921 (1957).
- (3) S.Saeki, N.Kuwahara, M.Nakata, and M.Kaneko, Polymer 17,685 (1976).
- (4) J.C.Lang and R.D.Morgan, J.Chem.Phys. 73, 5849 (1980).
- (5) J.D.Hirschfelder, D.Stevenson, and H.Eyring, J.Chem.Phys. 5, 896 (1937).
- (6) J.S.Walker and C.A.Vause, Sci.Am. 256, No.5, 90 (1987).
- (7) J.C.Wheeler, J.Chem.Phys. 62,433 (1975); G.R.Andersen and J.C.Wheeler, J.Chem.Phys. 69,3403 (1978); J.C.Wheeler and G.R.Andersen J.Chem.Phys. 73,5778 (1980).
- (8) J.S.Walker and C.A.Vause, Phys.Lett. A79,421 (1980); A90,419 (1982); J.S.Walker and C.A.Vause, J.chem.Phys. 79,2660 (1983); R.E.Goldstein and J.S.Walker, J.Chem.Phys. 78,1492 (1983).
- (9) G.ten Brinke and F.E.Karasz, Macromolecules 17,815 (1984).
- (10) M.M.Prange, H.H.Hooper, and J.M.Prausnitz, AIChE J. 35,803 (1989).
- (11) D.B.Henson and C.A.Swenson, J.Phys.Chem. 77,2401 (1973).
- (12) M.M.Coleman, E.J.Moskala, P.C.Painter, D.J.Walsh, and S.Rostami, Polymer 24,1410 (1983).
- (13) P.C.Painter, Y.Park, and M.M.Coleman, Macromolecules 22, 570 (1989); P.C.Painter, J.Graf, and M.M.Coleman, J.Chem.Phys. 92,6166 (1990).
- (14) P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953), Chap.12 and 13.



- (15) P.J.Flory, Disc.Farad.Soc. 49,7(1970).
- (16) D.Blankschtein, G.M.Thurston, and G.B.Benedek, Phys.Rev.Lett. 54, 955(1985); J.Chem.Phys. 85,7268(1986).
- (17) J.N.Israelachvili, in Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles, and Microemulsion, edited by V.Degiorgio and M.Corti (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- (18) F.Tanaka, Macromolecules 22,1988(1989); F.Tanaka and A.Matsuyama, Phys.Rev.Lett. 62,2759(1989).
- (19) P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc. 87,1833(1965); D.Paterson, Macromol. 2, 672(1969).
- (20) I.C.Sanchez and R.H.Lacombe, Macromolecules 11,1145(1978); I.C.Sanchez and A.C.Balazs, Macromolecules 22,2325(1989).
- (21) S.Saeki, N.Kuwahara, S.Konno, and M.Kaneko, Macromolecules 6, 247 (1973); 8, 799 (1975).
- (22) C.Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules (John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. 1961).
- (23) R.A.Horne, J.P.Almeida, A.F.Day, and N.T.Yu, J.Colloid Interface Sci. 35,77(1979).
- (24) R.Kjellander and E.Florin, J.Chem.Soc.Faraday Trans.1. 77, 2053(1981).
- (25) P.G.de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell Univ. Ithaca, New York, 1979).
- (26) M.Heskin and J.E.Guillet, J.Macromol.Sci.Chem. A2,1441(1968).
- (27) K.Okano, private communication.
- (28) D.J.Walsh, J.S.Higgins, and S.Rostami, Macromolecules 16,388(1983)

- ; 16,391(1983).
- (29) D.W.Jones, J.Polymer Sci. 42, 173 (1960).
- (30) V.Degiorgio, in Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles, and Microemulsion, edited by V.Degiorgio and M.Corti (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- (31) H.Nakayama, Bull.Chem.Soc.Jpn. 43,1683(1970).
- (32) J.N.Israelachvili, Intermolecular and Surface, (Academic Press, Orlando, 1985).
- (33) F.P.Chen, A.E.Ames, and L.D.Taylor, Macromolecules 23,4688(1990).
- (34) B.E.Eichinger, J.Chem.Phys. 53,561(1970).

### 3 章 溶媒和が引き起こす孤立鎖の形態転移の理論

#### 3.1 はじめに

高分子と溶媒分子間で水素結合が起こる高分子溶液では、閉曲線型共存曲線や砂時計型共存曲線のような、特徴ある相図が出現することを2章で示した。この様な相図をもつ溶液の十分希薄な領域での孤立高分子鎖の形態は、溶液の相図と密接な関係があることが予想される。この章では溶媒和と高分子の形態について考察する。

希薄溶液中の孤立高分子鎖の形態は温度、溶媒の種類などの様々な外的環境や高分子鎖の化学的構造に強く依存している。多くの理論的研究<sup>1-7</sup>が排除体積相互作用の観点からその鎖の形態変化に関わってきた。Flory型の平均場理論は次のことを予言した。

(1) 高温側ではセグメント間の排除体積効果が支配的であるため鎖は膨張したコイル状態にあるが、温度を減少させるとある温度を境としセグメント間の引力(van der Waals引力)が支配的となり、低温側では鎖はち密に折れ畳まれた粒状状態(グロビュール状態)に転移する。このような現象をコイル・グロビュール転移とよぶ。この境目となる温度はFloryのテータ温度( $\Theta$ 点)と呼ばれ、浸透圧の第2ビリアル係数が消える温度として定義されている。この転移の機構は気体が低温で凝縮して液体状態になるのによく似ている。

(2) 鎖の慣性半径を $R$ 、モノマーのサイズを $a$ 、鎖の重合度を $n$ とする時

$$R = a n^{\nu} \quad (3.1.1)$$



のスケーリング則が成立し良溶媒系では $\nu=3/5$ 、 $\theta$  溶媒系では $\nu=1/2$ の値をとる。このようなコイル・グロビュール転移はシクロヘキサン中のポリスチレン鎖<sup>8-9</sup>において観測された。

この排除体積相互作用とは別に、鎖の形態に重要な役割を演じているものに水素結合がある。水素結合は蛋白質のグロビュール構造<sup>10-11</sup>や水溶性高分子鎖の形態<sup>12-15</sup>にはとりわけ重要になる。

近年、水中のpoly(N-isopropylacrylamide) [PNIPAM] 鎖の形態転移が報告<sup>16-17</sup>された。この系は先の高温で膨張する排除体積型のコイル・グロビュール転移とは全く逆の現象を示す。即ち、PNIPAM鎖は低温側では膨張したコイル状態にあるが、温度を溶液のLCSTへ向けて増加させると、そのテータ温度近傍で突然縮まることが観測された。この負の温度依存性は固有粘度<sup>18</sup>においても観測されている。低温側で高分子が膨張する機構は高分子内部のセグメント間凝縮の観点<sup>6,11</sup>では説明することは出来ない。もし高分子内部の水素結合が支配的であれば、低温側では水素結合は安定になるので鎖はグロビュール状態になる<sup>11</sup>。2章では高分子と溶媒分子間に水素結合が起こる溶液では、ある条件を満たすとLCST型相図が出現することを示した。したがって溶媒和は低温側で高分子を膨張させる主要な要因となることが予想される。

この章では鎖の形態に溶媒和の効果がどのように反映するかについて考察していく。Flory型の平均場理論を基礎として、溶媒和の概念をそれに取り入れる。溶媒和が支配的な系における鎖の膨張因子と温度の関係式を導き、鎖の形態と溶媒和の関係について明かにしていこう。またPNIPAM/水系で観測されているコイル・グロビュール転移について、溶媒和の観点からその機構について考察する。

### 3.2 溶媒分子と水素結合する高分子鎖の自由エネルギー

この節では溶媒分子と水素結合する孤立高分子鎖の自由エネルギーをFlory型の平均場理論を基礎として導出する。ある溶液中の孤立高分子鎖を考えよう。その鎖は  $f$  個の官能基を持っているものとする。簡単のために鎖上の官能基は溶媒分子とだけ水素結合出来るとする。熱平衡状態では鎖は溶媒分子と水素結合を起こし、水素結合した溶媒分子は鎖の側鎖として振舞うようになる。今後その高分子鎖を高分子-溶媒会合体と呼ぶことにする。

ある熱平衡状態における高分子-溶媒会合体の概念図を図3.1に示す。鎖の重合度を  $n$ 、鎖上の官能基に結合した溶媒分子の個数を  $m$  とする。鎖の各セグメントは熱平衡状態において半径  $R$  の球内に分布している。黒丸が鎖上の官能基に結合した溶媒分子（結合溶媒）、白丸が結合していない溶媒分子（非結合溶媒）を示す。単位格子の体積を  $a^3$  とすると半径  $R$  の球内の全格子点数は  $N_t = V/a^3$  で与えられる。ここで  $V = (4\pi/3)R^3$  は半径  $R$  の球の体積を示す。半径  $R$  の球内の高分子の体積分率は  $\phi = a^3 n/V$  で与えられるので、結合溶媒、非結合溶媒の体積分率は  $\phi$  を用いてそれぞれ

$$\phi_b = Px\phi, \quad (3.2.1)$$

$$\phi_a = 1 - (1 + Px)\phi, \quad (3.2.2)$$

で与えられる。ここで  $P \equiv f/n$  は鎖の化学的構造を示すパラメーターであり、1セグメント当り1個の官能基を持つ場合、 $P=1$ である。また  $x \equiv m/f$  は官能基に結合した溶媒分子の数分率を示し、 $0 < x < 1$  の値を持つ。鎖の膨張因子 ( $\alpha$ ) は理想鎖の慣性半径 ( $R_0 \equiv a\sqrt{n}$ ) を基準として

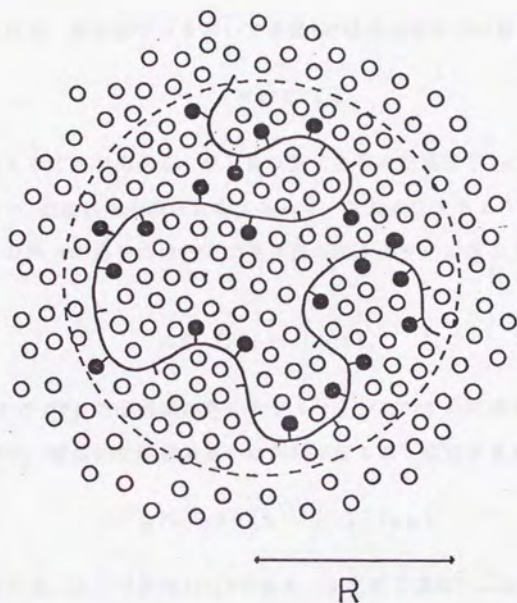


図3.1 半径  $R$  の球状に分布している、ある熱平衡状態における高分子-溶媒会合体の概念図（溶媒和モデル）。黒丸 (●) は高分子上の官能基 (-) に結合した溶媒分子、白丸 (○) は非結合溶媒分子を示す。鎖上の官能基は溶媒分子と水素結合することが出来る。結合溶媒分子は鎖の側鎖としてふるまう。



$$\alpha \equiv R/a\sqrt{n}, \quad (3.2.3)$$

で定義される。膨張因子  $\alpha$  を用いて半径  $R$  の球内の高分子の体積分率は

$$\phi = 1/\alpha^3 \sqrt{n}, \quad (3.2.4)$$

と書き換えることが出来る。熱平衡状態における膨張因子 ( $\alpha$ ) や、結合溶媒分子の割合 ( $x$ ) の値は系の混合自由エネルギーを最小にするように決定される。

系内 (半径  $R$  の球内) の混合自由エネルギーは次の3つの項から成り立つ:

$$\Delta F = F_{el} + F_{res} + \Delta F_{mix}. \quad (3.2.5)$$

ここで  $F_{el}$  は理想鎖からのセグメント分布のずれに伴う弾性自由エネルギーを示す。等方的な膨張あるいは収縮が起こると仮定すると<sup>19-20</sup>,

$$\beta F_{el} = 3 \{ (\alpha^2 - 1)/2 - \ln \alpha \}, \quad (3.2.6)$$

で与えられる。ここで  $\beta \equiv 1/k_B T$  である。また第2項の  $F_{res}$  は高分子-溶媒会合体形成に伴う自由エネルギー変化を示し、

$$\beta F_{res} = m\beta (\delta f_0) - \ln \left[ \frac{f!}{m! (f-m)!} \right], \quad (3.2.7)$$

で与えられる。ここで  $\delta f_0$  は水素結合形成に伴う局所的な自由エネルギー変化を示しエネルギー項とエントロピー項からなる<sup>21</sup>。(3.2.7)の第2項は  $f$  個の官能基上に  $m$  個の溶媒分子を配置させる場合の数を示し2項係数によって与えられる。第2項にスターリングの公式を用いると(3.2.7)は

$$\beta F_{res} = nP \{ \beta (\delta f_0) x + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \}, \quad (3.2.8)$$

となる。(3.2.5)の第3項( $\Delta F_{mix}$ )は、上の様な過程で作られた高分子-溶媒会合体と非結合溶媒分子の混合過程における自由エネルギー変化を示し、

$$\beta \Delta F_{mix} = N \{ \phi_e \ln \phi_e + \chi \phi (1 - \phi) \} \quad (3.2.9)$$

で与えられる。ここで混合エントロピー項は非結合溶媒分子の配位に関する項だけでよい。結合溶媒分子は高分子の側鎖として扱うことが出来、高分子と重心運動を共にする。またパラメーター $\chi$ は高分子-溶媒分子間の分散力に起因した交換相互作用エネルギーを示し、温度に反比例した正の値を持つ<sup>22</sup>。溶媒と鎖上の官能基の水素結合形成による自由エネルギー変化は(3.2.8)の $\delta f_e$ を通して与えられる。(3.2.6)、(3.2.8)、(3.2.9)を用いて混合自由エネルギー( $\Delta F$ )は

$$\begin{aligned} \beta \Delta F(\alpha, x) &= 3 \{ (\alpha^2 - 1)/2 - \ln \alpha \} + nP \{ \beta (\delta f_e)x + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} \\ &\quad + n \left\{ \frac{1}{\phi} [1 - (1+Px)\phi] \ln [1 - (1+Px)\phi] + \chi (1-\phi) \right\} \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

となる。高分子の体積分率( $\phi$ )は膨張因子( $\alpha$ )と(3.2.4)の関係で結ばれている。次の節では熱平衡状態における $\alpha$ と $x$ の値を求めよう。

### 3.3 高分子鎖の膨張因子と温度の関係式の導出

高分子鎖の熱平衡状態は(3.2.10)の混合自由エネルギーを、2変数 $\alpha$ と $x$ の元で最小にするように決定される。条件式は、

$$\left( \partial \Delta F / \partial \alpha \right)_{x, T} = 0 \quad (3.3.1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial x}\right)_{\alpha, T} = 0 \quad (3.3.2)$$

の連立方程式によって与えられる。(3.3.1)は系内(半径Rの球内)にある非結合溶媒分子の化学ポテンシャル( $\mu_e$ )と、系外にある溶媒分子(純粋溶媒)の化学ポテンシャル( $\mu_e^0$ )が等しいことを示す、物理的相平衡条件である。即ち、

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha}\right) = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial m_e}\right) \left(\frac{\partial m_e}{\partial \alpha}\right) = \Delta \mu_e \left(\frac{\partial m_e}{\partial \alpha}\right) \quad ,$$

の関係式を用いると、(3.3.1)は平衡条件

$$\Delta \mu_e \equiv \mu_e - \mu_e^0 = 0 \quad (3.3.3)$$

と同等になる。ここで $m_e$ は非結合溶媒分子の数を示す。また(3.3.2)は化学平衡(または吸着平衡)条件

$$\mu_e = \mu_b \quad (3.3.4)$$

である。ここで $\mu_b$ は結合溶媒分子の化学ポテンシャルである。

(3.3.1)の条件から、

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_e &= \frac{1}{n} (\alpha^2 - 1) + \ln [1 - (1+Px)\phi] + (1+Px)\phi + \chi \phi^2 \quad , \\ &= 0 \quad (3.3.5) \end{aligned}$$

を得る。また(3.3.2)から、

$$Px = \frac{\lambda + 1 - (1-P)\phi - \sqrt{D(\phi)}}{2\lambda\phi} \quad (3.3.6)$$

$$D(\phi) \equiv \{\lambda - 1 - (1+P)\lambda\phi\}^2 + 4\lambda(1-\phi) \quad (3.3.7)$$

$$\lambda(T) \equiv \exp(-\beta \delta f_e + 1) \quad (3.3.8)$$



を得る。

(3.3.6)を(3.3.5)へ代入すると、鎖の膨張因子の温度依存性についての公式が次の様に与えられる：

$$\frac{1}{n}(\alpha^2 - 1)\phi + \ln \phi_0 + 1 - \phi_0 + \chi \phi^2 = 0, \quad (3.3.9)$$

ここで非結合溶媒分子の体積分率( $\phi_0$ )は(3.2.2)と(3.3.6)を用いて、

$$\phi_0 = \{ \lambda - 1 - (1 + P)\lambda\phi + \sqrt{D(\phi)} \} / 2\lambda, \quad (3.3.10)$$

で与えられる。温度は(3.3.8)で定義された $\lambda$ と $\chi$ を通して入ってくる。また $\phi$ は膨張因子 $\alpha$ の関数として(3.2.4)で与えられている。与えられた温度の下で(3.3.9)を解くことによって鎖の膨張因子の値が得られる。また結合溶媒分子の数分率( $x$ )の値は求められた $\alpha$ の値を用いて(3.3.6)から計算することが出来る。(3.3.9)を解く前に、膨張因子の温度依存性にたいする近似公式を導こう。

$\phi \ll 1$ の時、(3.3.10)を $\phi$ で展開してその1次項までをとると、

$$\phi_0 = 1 - (1 + P\tilde{\chi})\phi + \dots, \quad (3.3.11)$$

$$\tilde{\chi} \equiv \frac{\lambda}{\lambda + 1}, \quad (3.3.12)$$

を得る。(3.2.1)と(3.3.11)から、 $1 + Px = 1 + P\tilde{\chi}$ となり $x$ の近似式として

$$x \equiv (m/f) = \tilde{\chi}. \quad (3.3.13)$$

を得る。鎖上に結合した結合溶媒分子の数分率は、結合による局所的な自由エネルギー変化  $\delta f_0$  とだけに関係する値であることが解る。

(3.3.11) を (3.3.9) に代入して対数項を展開すると、

$$-\beta \Delta \mu_0 = \frac{1}{n} (1 - \alpha^2) \phi + A_2(T) \phi^2 + A_3(T) \phi^3 + \dots, \quad (3.3.14)$$

を得る。ここで  $A_2(T)$ 、 $A_3(T)$  は第2、第3ビリアル係数であり、各々

$$A_2(T) = \frac{1}{2} (1 + P\chi)^2 - \chi, \quad (3.3.15)$$

$$A_3(T) = \frac{1}{3} (1 + P\chi)^3, \quad (3.3.16)$$

で与えられる。また  $\chi$  の値は温度の関数として (3.3.13) によって与えられる。

第3ビリアル係数の値は結合した溶媒分子数の増加につれて大きくなることが解る。高分子上に結合した溶媒分子は、鎖のセグメント間の有効的な排除体積を増加させるので、 $A_3(T)$  を増加させる。平衡条件 (3.3.3) を (3.3.14) に適用すると膨張因子の温度依存性にたいする簡単な近似式が得られる：

$$\alpha^5 - \alpha^3 - \frac{(1 + P\chi)^3}{3\alpha^3} = \sqrt{n} \left\{ \frac{1}{2} (1 + P\chi)^2 - \chi \right\}. \quad (3.3.17)$$

(3.3.17) は  $P=0$ 、または  $\chi = \chi = 0$  とすると排除体積型のコイル・グロビュール転移の理論式<sup>3</sup>に帰着する。(3.3.17)において鎖の重合度  $n$  は右辺にだけ含まれている。この結果は既存のコイル・グロビュール転移の理論と一致する。つまり溶媒和が起こる高分子鎖の慣性半径  $R$  の分子量依存性も、(3.1.1)のスケールリング則を満たすことを意味する。しかしながら膨張因子の温度依存性に、溶媒和効果が現れてくる。結果については次の節で示す。

### 3.4 計算結果：溶媒和が引き起こすコイル・グロビュール転移

この節では(3.3.9)から得られる、鎖の膨張因子の温度依存性についての計算結果を示す。温度は $\chi$ パラメータと $\lambda$ の項に現れる。パラメータ $\chi$ は高分子と溶媒分子間の分散力に起因した交換相互作用エネルギーを示し、 $1/k_B T$ に比例した正の値をとる。ここでは温度の代わりに温度パラメータ( $\tau$ )を用いて計算することにする。温度パラメータを用いて $\chi$ パラメータを、

$$\chi = 1/2 - \psi_0 \tau, \quad (3.4.1)$$

と書き換える<sup>20</sup>。ここで $\psi_0$ は定数で $\tau$ は

$$\tau = 1 - \Theta_0 / T, \quad (3.4.2)$$

で定義された温度パラメータである。元のFH理論では $\Theta_0$ はテータ温度であったが今の場合、 $\Theta_0$ は単に $\chi(\Theta_0) = 1/2$ を満たす温度としてだけの意味を持つ。実際のテータ温度( $\Theta$ )は(3.3.15)から

$$\chi(\Theta) = \frac{1}{2} (1 + P\tilde{\chi})^2, \quad (3.4.3)$$

を満たす温度として定義される。

また高分子上の官能基と溶媒分子間の水素結合形成による自由エネルギー変化は(3.3.8)の $\delta f_0$ を通して与えられる。ここで $\delta f_0$ を次の2つの項に分ける：

$$\beta \delta f_0 = -\beta \delta \varepsilon_0 - \ln(\lambda_0/e). \quad (3.4.4)$$



$\delta s_a = k_B \ln \lambda_a$  は水素結合による分子1個当りの局所的なエントロピー低下を示し、溶媒和による秩序形成<sup>21)</sup>を定量的に評価するパラメーターである。また  $-\delta \varepsilon_a$  ( $<0$ ) は結合エネルギーを示す。(3.4.4)を(3.3.8)へ代入し温度パラメーター $\tau$ を用いて書くと、

$$\begin{aligned}\lambda(T) &= \lambda_a \exp(\beta \delta \varepsilon_a) \\ &= \lambda_a \exp[\gamma(1-\tau)]\end{aligned}\quad (3.4.5)$$

となる。ここで  $\gamma \equiv \delta \varepsilon_a / k_B \Theta_a$  と定義した。理論がもつパラメーターは全部で5個である。1つは分散力に起因した相互作用エネルギー、2つは水素結合形成による局所的自由エネルギー変化を示すものである。残りの2つは高分子の化学的構造を示す。5個のパラメーターは以下の通りである：

$\chi \equiv \Delta U / k_B T$ ：高分子と溶媒分子間の分散力及び近距離斥力に起因した交換相互作用エネルギー<sup>20)</sup>  $\Delta U \equiv z \Delta \varepsilon$  を、 $k_B T$ で割って無次元化した相互作用パラメーターで、正の値<sup>22)</sup>をもつ；

$-\delta \varepsilon_a < 0$ ：高分子上の官能基と溶媒分子間の水素結合エネルギー；

$\delta s_a / k_B = \ln \lambda_a$ ：溶媒和による局所的なエントロピー損失；

$n$ ：高分子のセグメント数（重合度）；

$f$ ：高分子上の官能基の個数 ( $P \equiv f/n$ )。

以下では(3.3.9)の具体的な計算結果を示し、膨張因子と温度( $\tau$ )の関係について見ていく。

図3.2は(3.3.9)から計算した膨張因子( $\alpha$ ：実線)と温度の関係を示す。縦軸の右側は結合溶媒分子の数分率( $x$ ：破線)の値を示す。横軸の右側が高温側に対応している。用いたパラメーターは、 $P=1$ 、 $\psi_a=1$ 、 $\gamma=3.5$ 、 $n=10^5$ で、エントロピー損失( $\lambda_a$ )の値が変えてある：(a)  $\lambda_a=0.002$ 、(b)  $\lambda_a=0.003$ 、

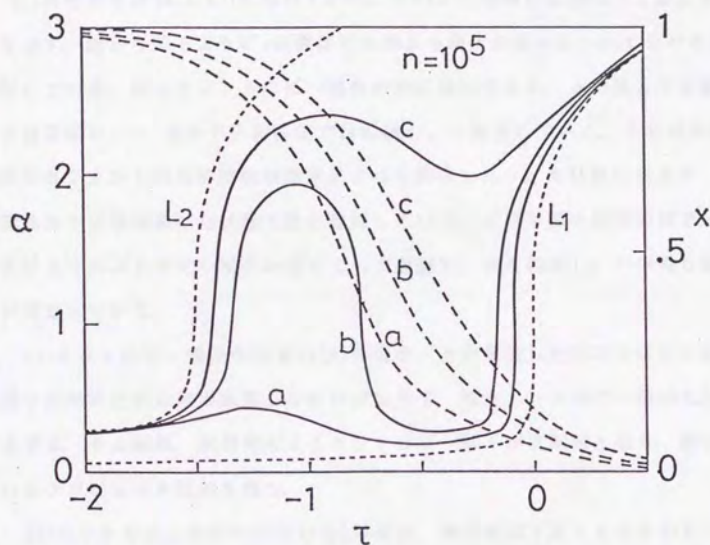


図3.2 (3.3.9)から得られた膨張因子 $\alpha$  (実線)と、結合溶媒の数分率 $x$  (破線)の温度( $\tau$ )変化。パラメータは $n=10^5$ ,  $P=1$ ,  $x=1/2-\tau$ ,  $\gamma=3.5$ とし、エントロピーパラメータが(a)  $\lambda_a=0.002$  (b)  $\lambda_a=0.003$  (c)  $\lambda_a=0.005$ と変えてある。曲線 $L_1$  ( $L_2$ )は(3.3.17)において $x=0$  ( $x=0$ )とした時の膨張因子の温度変化を示す。エントロピー損失の値によって $L_1$ から $L_2$ への乗り移り方が異なっている。

(c)  $\lambda_a = 0.005$ 。溶液の相図は2章の図2.4(a)-(c)に対応している。曲線  $L_1$ 、 $L_2$  はそれぞれ(3.3.17)において  $x=0$ 、 $x=1$  とした時の膨張因子と温度の関係を示す。図から解るように  $x$  の値はどの場合も温度の減少につれて0から1へ増加している。従ってエントロピー損失の値に関わりなく、 $\alpha$  の値は十分高温側では曲線  $L_1$  へ、また十分低温側では曲線  $L_2$  へ漸近していく。十分高温側では鎖はセグメント間の排除体積効果によって膨張したコイル状態にあるが、十分低温側では溶媒和した状態で鎖は凝縮している。その中間の温度領域では溶媒和によるエントロピー損失の値によって曲線  $L_1$  から曲線  $L_2$  への乗り移り方が異なっている。

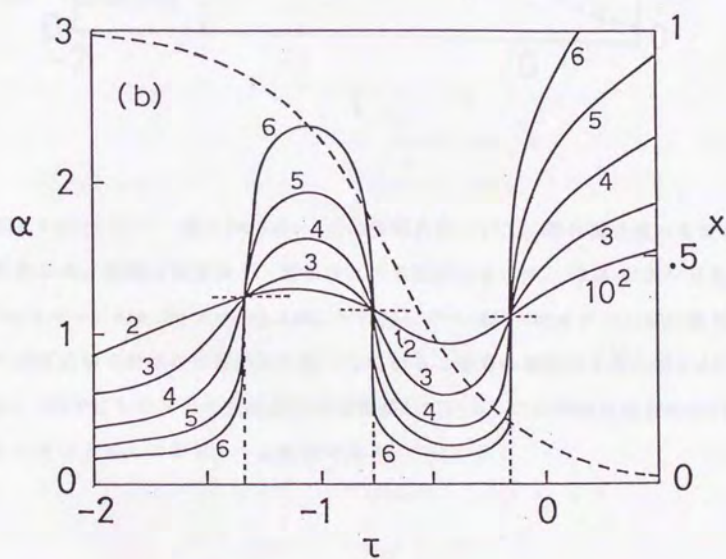
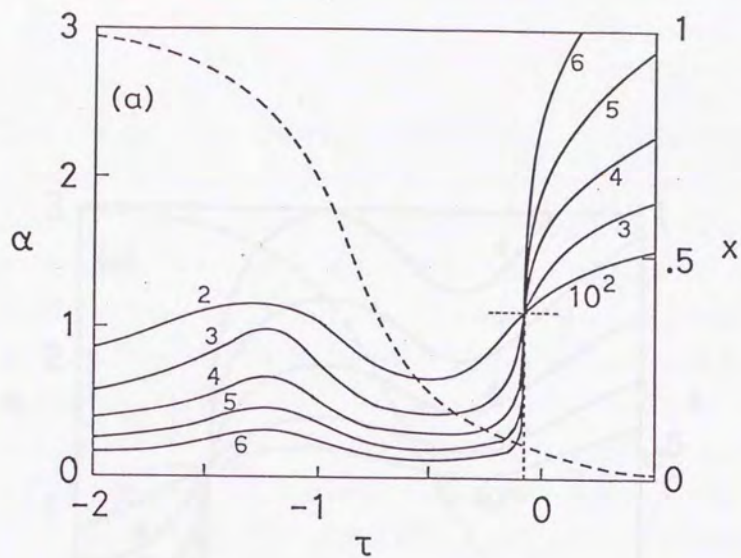
(1) エントロピー損失の大きい(a)の場合、その損失したエントロピーを取り戻すためには鎖は相当膨張しなければならず、弾性エントロピー項がそれを禁止する。その結果、溶媒和によるエントロピー低下が支配的となり、鎖は凝縮したグロビュール状態を保つ。

(2) エントロピー損失の小さい(c)の場合、鎖は膨張することでその系のエントロピー損失を補えるので低温領域まで膨張したコイル状態を保つ。

(3) その中間の(b)の場合、温度の減少につれて膨張因子の値が急激に増加している。高温側では溶媒和の効果は支配的でなく同種分子同士集まろうとして鎖はグロビュール状態にあるが、温度の減少につれて鎖は溶媒和によって損失したエントロピーを回復するために広がるようになる。この膨張因子の急激な負の温度依存性は、高分子と溶媒分子間で水素結合が起こる系の最も特筆すべき特徴であり、低温側で鎖が急激に膨張する機構は溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移として理解することが出来る。

図3.3に(a)から(c)の各々の場合について、鎖の重合度  $n$  を変えたときの結果を示しておく。実線は重合度  $n$  が  $10^2$  から  $10^6$  の鎖の膨張因子の値を示す。点線が  $x$  の値を示し、重合度には依存しないことは(3.3.13)で示した。溶液の





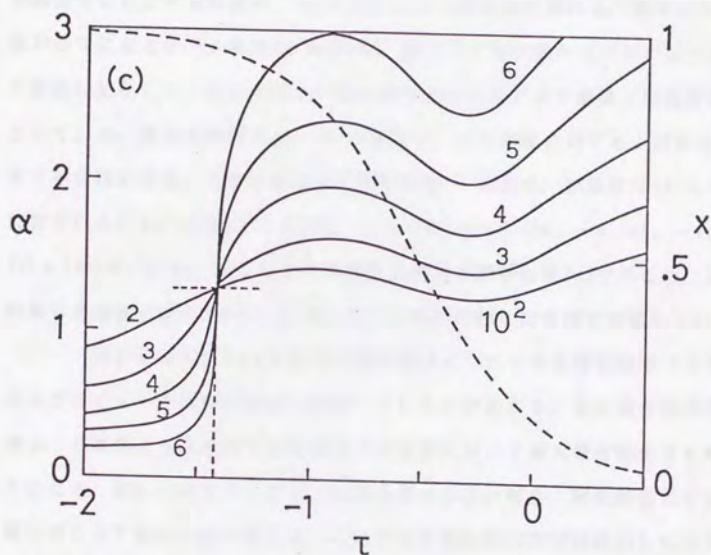


図3.3(a) - (c) 図3.2の(a) - (c)の各場合について、鎖の重合度  $n$  を変えて計算した。実線は膨張因子、破線は  $x$  の温度変化を示す。(3.4.3)から  $\theta$  温度が (a)  $\tau = -0.085$  (b)  $\tau = -0.158, -0.764, -1.328$  (c)  $\tau = -1.42$  に現れる。 $\theta$  温度近傍で急激な形態変化を起こしている。溶液の相図は2章の図2.4に示した。(b)ではLCS Tの低温側で鎖は膨張している。この挙動は溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移である。

相図は2章の図2.4で示した様に(a)では砂時計型相図が、(b)では閉曲線型相図と低温でUCST型相図が、(c)ではUCST型相図が現れる。第2ビリアル係数がゼロになるテータ温度( $\theta$ 温度)で、鎖はコイル状態からグロビュール状態へ急激に変化しているのが解る。重合度が大きいほどより急激な形態変化が起こっている。重合度無限大( $n \rightarrow \infty$ )の極限で、 $\alpha$ の温度に対する1回微分が $\theta$ 温度で不連続になる。この挙動は2次相転移型<sup>5</sup>である。 $\theta$ 温度は(3.4.3)から計算される: (a)  $\tau(\theta) = -0.085$ ; (b)  $\tau(\theta) = -0.158, -0.768, -1.328$ ; (c)  $\tau(\theta) = -1.42$ 。第2ビリアル係数と温度の関係は図2.3で示した。図2.4で計算した相図と図3.3で示した孤立高分子鎖の形態とは密接に関係している。

図3.3(a)では( $\lambda_a = 0.002$ )温度減少につれて $\theta$ 温度近傍でコイル状態からグロビュール状態へ急激に凝縮しているのがわかる。また重合度の小さい場合、 $\theta$ 温度より低温側では膨張因子が温度に対して極大値と極小値を持つようになる。図2.4(a)で示したように重合度の小さい場合、閉曲線型とその低温側にUCST型の相図が現れる。したがって閉曲線型共存曲線のLCSTと低温側のUCSTで挟まれた相溶領域で、 $\alpha$ は極大値を持つようになる。重合度 $n$ の増加につれて相図は砂時計型共存曲線に移行するので鎖は凝縮したグロビュール状態に移行する。図3.3(b)では( $\lambda_a = 0.003$ )再現性のコイル・グロビュール転移が起こっている。高温側のグロビュール状態の温度領域は閉曲線型共存曲線を持つ(図2.4(b)参照)。LCSTに対するテータ温度( $\tau(\theta_1) = -0.76$ )近傍で $\alpha$ の値は温度減少につれて急激に増加していることが解る。この挙動は水中のPNIPAM鎖において観測<sup>16</sup>された。また3つの $\theta$ 温度での膨張因子の値を比べると、低温側の $\theta$ 温度での $\alpha$ の値は高温側の $\theta$ 温度での値より大きくなっている。この理由は第3ビリアル係数(3.3.16)が、溶媒和数の増加と共に、即ち温度の減少につれて増加するためである。鎖上に結合した溶媒分子は鎖の側鎖として振舞い、セグメント間の排除体積<sup>3</sup>は大きくなり鎖は低温で膨張す



るようになる。パラメータ $\lambda_0$ を大きくすると（エントロピー損失が小さい系に対応する）、図3.3(c)で見るように急激な再現性のコイル・グロビュール転移は消える。 $\theta_u$ 温度の高温側で $\alpha$ の値は極大と極小を示している。この温度領域では溶液は相溶している（図2.4(c)参照）。温度減少につれて $\theta$ 温度近傍で鎖はコイル状態からグロビュール状態へ急激に凝縮する。この低温側では、半径Rの球内部は鎖のセグメントと結合溶媒分子によって構成され、鎖は溶媒和した状態で凝縮構造をつくる。

溶媒和は高分子の極近傍における溶媒分子の秩序構造形成を示すものであり、系のエントロピーを下げる。そのエントロピー損失の程度により図3.3(a) - (c)で見たように、鎖は様々な形態変化を示す。特に図3.3(b)で見たようにLCST近傍で起こる低温側で鎖を膨張させる形態転移は、溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移として理解することができる。

異なる分子間の水素結合エネルギーやエントロピー損失の値によっては図3.4に示すように、現実的な温度領域において再現性のコイル・グロビュール転移が見られるようになる。図3.4は $P=1$ 、 $\gamma=6$ として、エントロピー損失の値( $\delta s_0/k_B=\lambda_0$ )と分散力相互作用エネルギー( $\chi$ )を変えた時の膨張因子の温度依存性を示す：(a)  $\lambda_0=10^{-5}$ 、 $\chi=-0.5+710/T$ ；(b)  $\lambda_0=1.6\times 10^{-4}$ 、 $\chi=-0.5+373/T$ 。各曲線は鎖の重合度が $10^4$ から $10^6$ まで変えられている。図には2つの可能な再現性の形態転移が現れている。図3.4(a)においては、鎖は $\theta_u=25^\circ\text{C}$ と $\theta_l=50^\circ\text{C}$ の間の温度範囲で膨張したコイル状態にある。ここで $\theta_l$  ( $\theta_u$ ) はLCST (UCST) にたいするテータ温度を示す。図3.4(b)においては鎖は $\theta_l=25^\circ\text{C}$ と $\theta_u=55^\circ\text{C}$ の間の温度範囲で凝縮してゐる。同様な結果がパラメーターの組を選ぶことによって得られる。パラメーター( $\Delta U$ ,  $-\delta \varepsilon_0$ ,  $\delta s_0/k_B$ )の値は(a)の場合(1.42kcal/mol, -8.52kcal/mol, -11.5), (b)の場合(0.75kcal/mol, -4.48kcal/mol, -8.74)である。パラメーターの値は現実的であ

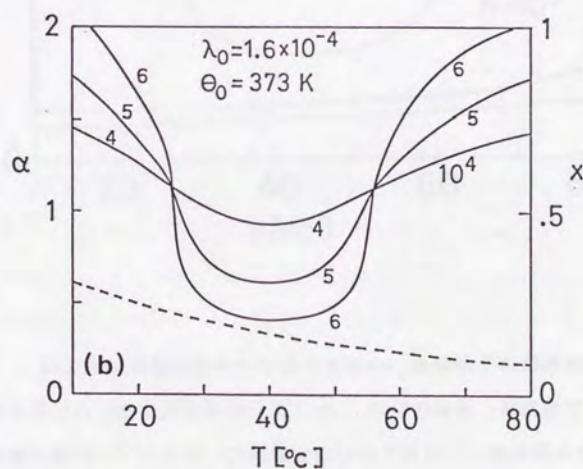
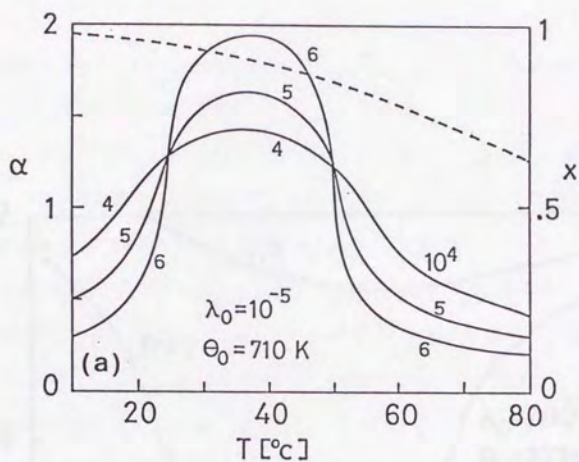


図3.4(a) - (b) 理論から予想される再現性コイル・グロビュール転移の2つのタイプを示す。低温側で鎖が膨張する機構は溶媒和によって引き起こされる。図中の数字は鎖の重合度を示す。

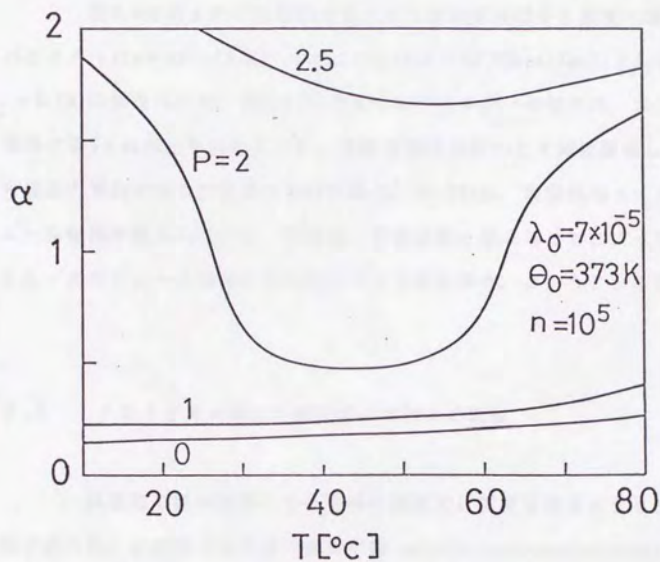


図3.5 鎖上の官能基の割合  $P$  を変えた時の、膨張因子の温度変化を示す。官能基数の増加につれて鎖は膨張してくる。 $P=2$ の場合、低温側では溶媒和効果のため鎖は膨張しているが、温度増加につれて高分子-溶媒間の水素結合が切れ鎖は凝縮する。さらに温度をあげるともう一度、熱運動によって鎖は膨張するようになる。



るので観測される可能性は十分にある。図3.4.(b)の振舞いは非イオン性ゲルで観測された再現性の体積相転移<sup>23-24</sup>とよく似ている。ただしここでは温度の代わりに、混合溶媒である水とdimethyl sulfoxideの濃度比が変えられている。

図3.5は鎖上の官能基数を変えたときの膨張因子と温度の関係を示す。パラメータは $n=10^5$ ,  $(\Delta U, -\delta \epsilon_a, \delta s_a/k_B) = (0.75 \text{ kcal/mol}, -4.48 \text{ kcal/mol}, -9.55)$ の値を用いた。図3.4(b)で用いたパラメータの値の内、エントロピー損失の値 $(\delta s_a/k_B)$ を大きくした。官能基数の少ないとき鎖は凝縮しているが、官能基の増加につれて膨張するのが解る。 $P=2$ の時、再現性のコイル・グロビュール転移が見られている。理論は、官能基数を変えることによって再現性コイル・グロビュール転移を引き起こすことが出来る、ということを示す。

### 3.5 PNIPAM鎖の形態転移の実験との比較

低温側で鎖を膨張させる機構に溶媒和は重要な因子となることを前の節で述べた。この節では水溶性高分子鎖 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)<sup>16</sup> や polymethacrylic acid (PMA)<sup>6</sup> などで観測されている、慣性半径の負の温度依存性について溶媒和の観点からその機構について考察する。

図3.6は膨張因子の温度依存性についての実験データ<sup>16</sup>と、(3.3.9)と(3.3.10)から得られた理論計算の比較を示す。白丸は分子量 $8.4 \times 10^6$ のPNIPAM鎖の実験データを示す。LCSTに対するテータ温度は $\theta_L = 30.5^\circ\text{C}$ であり、分子量 $10^6$ の場合約 $31^\circ\text{C}$ にLCSTが現れる<sup>12</sup>ことが報告されている。パラメータは図3.3(b)と同じ値を用いた。 $\theta_L$ 温度で $\tau(\theta_L) = -0.763$ を満たすように(3.4.2)から $\theta_a$ の値を決めると $\theta_a = 535\text{K}$ となる。用いられたパラメータは $P=1$ ,  $(\Delta U, -\delta \epsilon_a, \delta s_a/k_B) = (1.07 \text{ kcal/mol}, -3.75 \text{ kcal/mol}, -5.8)$ である。ま

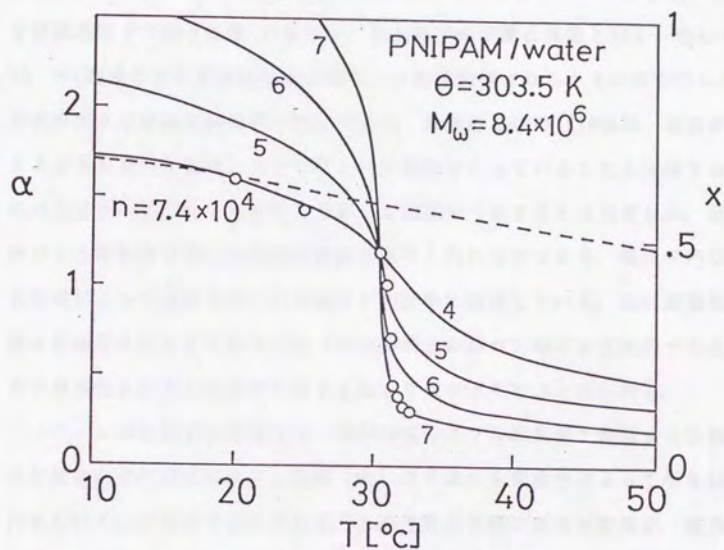


図3.6 水中のPNIPAM鎖のコイル・グロビュール転移の実験データ<sup>16)</sup>と理論の比較。実線は  $P=1$ ,  $\chi = -0.5 + 535/T$ ,  $\gamma = 3.5$ ,  $\lambda_e = 0.003$ として、重合度  $n$  を変えて (3.3.9) から得られた膨張因子の温度変化を示す。破線は高分子上に結合した水分子の数分率  $x$  の温度変化、白丸は実験データを示す。

た  $\Theta_L$  温度での膨張因子の値  $\alpha(\Theta_L) = 1.147$  と鎖の慣性半径の値  $R = 94\text{nm}$  を用いて (3.2.3) から理想鎖の慣性半径が  $R_0 = 78\text{nm}$  と求まる。鎖の重合度は、繰り返し単位の分子量が 113 であるので  $n = 7.4 \times 10^4$  と見積ることが出来る。図中の実線は  $n$  の値を変えたときの膨張因子と温度の関係を示し、点線は水と水の数  $m$  を官能基数  $f$  で割った値 ( $x$ ) を示す。低温側では理論は実験と良く一致しているが、 $\Theta_L$  温度よりも高温側では実験データは理論値よりも小さい値を示して、重合度の大きな理論曲線に乗り移っている。高温側では PNIPAM 鎖は、理論が予測するよりもっと凝縮したグロビュール構造をとっていることを意味する。他のパラメーターについても計算したが、この差をうめることは出来ない。理論は高分子と溶媒分子間の水素結合形成を取り入れただけであり、高分子内部の結合形成によって出来る分子内架橋などの効果は無視している。特に高温側では疎水性相互作用による疎水結合（疎水基同士の結合）などが支配的であることが予想されるので、理論で予測する値よりも小さくなると思われる。

しかしながら本研究は、PNIPAM 鎖のような低温側で膨張する水溶性高分子鎖の形態転移は高分子と溶媒（水）分子間の水素結合によって引き起こされるということを示すものである。水溶性高分子鎖に固有の特徴は、高分子が水と水素結合できる官能基（親水基）をもっていることである。官能基は例えば PNIPAM 鎖上のカルボニル基である。高温側では高分子の親水基と水の間の水素結合は支配的ではない。そこでは分子内の結合形成によって凝縮構造をとっているであろう。温度の減少につれて親水基に水が水素結合してくるため、系はエントロピーを損失する。しかしながらそのエントロピー損失は鎖が膨張することによって補なわれているのである。鎖の平衡状態は (3.3.3) を満たすように決定される。（理論的観点からは図 3.3 (b) で見たように、十分高温側でもう一度、鎖は熱運動によって膨張し、また十分低温側では分散力によって凝縮する。）同じことを逆に説明すると、鎖上に結合した水分子の数は  $m = Pnx$  から



見積ることが出来、 $m$ の温度変化は $(dm/dT) = Pn(dx/dT)$ で与えられる。図3.6から $(dx/dT) \simeq -3.75 \times 10^{-3}$ であるので $P=1$ 、 $n=10^5$ の鎖に対して $(dm/dT) = -375$ と見積ることが出来る。1度温度を上げるとPNIPAM鎖から375個の水分子が離れる。その結果系は水素結合によって損失していたエントロピーをもらい、鎖はその余分なエントロピーを下げるため凝縮するのである。このように水中のPNIPAM鎖のような低温側で膨張する鎖の転移機構は、溶媒和が引き起こした形態転移として理解することが出来る。

### 3.6 まとめ

この章では溶媒分子と水素結合する高分子鎖の形態変化について理論的に考察した。理論は溶媒和によって引き起こされた余分な混合エントロピーを考慮にいった。得られた主な結果をまとめる。

(1) Flory型の平均場理論を基礎として、溶媒和が起こる孤立高分子鎖の膨張因子の温度依存性についての公式(3.3.9)とその近似式(3.3.17)を得た。

(2) 鎖の形態は、水素結合のエネルギーとエントロピー損失の競合の観点によって理解しなければいけない。溶媒和によるエントロピー損失が大きければ、鎖は低温側で凝縮したグロビュール構造をもつ。しかしながらエントロピー損失が小さくなるにつれて、鎖は低温側から膨張するようになる。

(3) 温度を溶液のLCSTへ向けて増加させると鎖はその $\Theta$ 温度近傍で突然凝縮する。この挙動は溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移として理解することが出来る。低温側で鎖が膨張しているのは溶媒和効果によるものである。溶媒和によって損失したエントロピーは鎖が膨張することによって

補われている。

(4) 溶媒和は再現性のコイル・グロビュール転移を引き起こす主要な要因となる。

### 3章の参考文献

- (1) O.B.Ptitsyn, A.K.Kron, and Y.Y.Eizner, J.Polym.Sci.,Part C, 16, 3509 (1968).
- (2) P.G.de Gennes, Phys.Lett. A38,339 (1972).
- (3) P.G.de Gennes, J.Phys. (Paris) 36,L55 (1975).
- (4) I.M.Lifshitz, A.Y.Grosberg, and A.R.Khokhlov, Rev.Mod.Phys. 50,683 (1978).
- (5) I.C.Sanchez, Macromolecules 12,980 (1979).
- (6) A.Silberberg, J.Eliassaf, and A.Katchalsky, J.Polym.Sci. 23,259 (1957).
- (7) E.V.Anufrieva, T.M.Birshtein, T.N.Nekrasova, O.B.Ptitsyn, and T.V.Sheveleva, J.Polym.Sci. 16,3519 (1968).
- (8) M.Nierlich, J.P.Cotton, and B.Farnoux, J.Chem.Phys. 69, 1379 (1978).
- (9) S.T.Sun, I.Nisio, G.Swislow, and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 73,5971 (1980).
- (10) J.S.Helman, A.Coniglio, and C.Tsallis, Phys.Rev.Lett. 53,1195 (1984).
- (11) F.Tanaka, and H.Ushiki, J.Chem.Phys. 84,5925 (1986).
- (12) M.Haskin, and J.E.Guillet, J.Macromol.Sci.Chem. A2,1441 (1968).
- (13) R.A.Horne, J.P.Almeida, A.F.Day, and N.T.Yu, J.Colloid Interface Sci. 35,77 (1970).
- (14) R.Kjellender, and E.Florin, J.Chem.Soc.Faraday Trans. 77,2053 (1981).



- (15) V.Degiorgio, and M.Corti, Eds, Physics of Amphyphiles: Micelles, Vesicles, and Microemulsion (North Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1985) P.303.
- (16) S.Fujisige, K.Kubota, and I.Ando, J.Phys.Chem. **93**,3311(1989)
- (17) I.Yamamoto, K.Iwasaki, and S.Hirotsu, J.Phys.Soc.Jpn. **58**,210(1989).
- (18) S.Fujisige, Polymer J. **19**,297(1987)
- (19) P.J.Flory, Proc.R.Soc.London Ser. **A351**,351(1976).
- (20) P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ.Press, Ithaca, 1953).Chap.12,13.
- (21) J.S.Walker, and C.A.Vause, Sci.Am. **256** NO.5,90(1987).
- (22) P.G.de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, (Cornell Univ. Press,Ithaca,1979),Chap.4 .
- (23) S.Katayama, Y.Hirokawa, and T.Tanaka, Macromolecules **17**,2641(1984).
- (24) Y.Hirokawa, and T.Tanaka, J.Chem.Phys. **81**,6379(1984).

## 4 章 溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移の理論

### 4.1 はじめに

ゲルとは高分子が3次元の網目状に架橋され、それが溶媒をすって膨潤したものである。様々なゲルにおいて体積相転移が報告されている。ゲルの体積相転移を引き起こすパラメーターとして、温度・溶媒・イオン組成・光・電場などが知られている<sup>1-6</sup>。ここでは温度変化に対して起こる、ゲルの体積相転移について注目していく。

多くの水溶性高分子ゲルは低温側で膨潤しているが温度が高くなると凝縮することが観測されている。膨潤から凝縮への過程は不連続でまた可逆的に起こる。代表的例として poly(N-isopropylacrylamide) [PNIPAM] ゲル<sup>5,7</sup>がある。これらのゲルの特徴はゲルを構成している高分子が水と水素結合できる親水基と、疎水基を持っていることである。疎水基を大きくすると、ゲルの転移温度が低温側へずれることも報告されている<sup>8</sup>。しかしながら共通している現象は、その転移温度よりも低温側ではゲルは膨潤しているが、高温側では凝縮することである（高温収縮型相転移）。

ゲルの体積相転移を記述するための理論は、Floryの古典論以来あまり進んでいないのが現状である。Flory 理論<sup>9</sup>では、 $\chi$  パラメーターが  $1/k_B T$  に比例した正の値として導かれている。従って、高温側では必ずエントロピー項が支配的となるのでゲルは高温で膨潤することを予言する。このように古典論では、高温で膨潤するゲルの体積相転移<sup>1</sup>を予言することはできるが、PNIPAM ゲルで観測されたような高温側で凝縮する相転移を予言することはできない。

Tanaka らは $\chi$  パラメーターを負にして<sup>7</sup> 実験を説明しているが、相転

移の機構についての物理的現象を説明していない。また最近 Marchetti, Prager, Cussler<sup>10</sup> らは自由体積項をとりいれた格子流体モデルをこの系へ応用してきている。彼らは自由体積項を第3成分として、2成分系を3成分系として取り扱っている。理論は6つの物質パラメーターと1つの高分子-溶媒相互作用パラメーター ( $Z_{ss}$ ) を含んでいる。実験を定量的に記述しているが、その相転移の機構に隠されている物理的現象を1つのパラメーターの中に押し込んだ理論である。

3章では、高温で高分子を凝縮させる機構に、溶媒和が主要な要因となることを示した。この章では溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移の機構について考察していく。理論の基本的仮定は3章で取り扱ったのと同様である：

(1) 高分子-溶媒分子間の分散力に起因した相互作用エネルギーを  $\chi$  で、水素結合形成による自由エネルギー変化を化学平衡条件を用いて記述する。

(2) 溶媒が高分子上に結合すれば、その結合溶媒分子は鎖の側鎖として取り扱うことができる。したがって混合エントロピー項への結合溶媒分子による寄与は考えなくてよい。

次の節では溶媒と水素結合するゲルの膨潤度と温度の関係式を簡単に導く。本質的には3章の導出と何等変わりはない。

#### 4.2 溶媒と水素結合するゲルの体積と温度の関係式

ここで考えるゲルは、溶媒と水素結合することが出来る官能基を持った高分子を架橋したものである。官能基は例えば、PNIPAM 鎖がもつ  $>C=O$  や  $-NH-$  である。簡単のために官能基はすべて同一で、溶媒分子とだけ水素結合が出来るものとする。ゲルの架橋点間のセグメント数を  $n$ 、架橋点間にある官



能基の個数を  $f$ 、架橋点の分岐数を  $J$  とする。高分子のセグメントと溶媒の大きさは同じとしてその体積を  $a^3$  とする。いま考えているゲルは不均一性のない理想的なゲルである。ゲル生成時の体積を  $V_0$ 、その時の高分子の体積分率を  $\phi_0^*$  とし、溶媒と混合させた後のゲルの体積を  $V$ 、その時の高分子の体積分率を  $\phi$  とする。ゲルの膨潤度は

$$Q \equiv V/V_0 = \phi_0^*/\phi \quad (4.2.1)$$

で定義される。また  $f$  個の官能基のうち  $m$  個の溶媒分子が結合しているとして、ゲル内にある官能基に結合していない溶媒分子（非結合溶媒分子）の体積分率は

$$\phi_s = 1 - (1 + Px) \phi \quad (4.2.2)$$

結合溶媒分子の体積分率は

$$\phi_b = Px \phi \quad (4.2.3)$$

で与えられる。ここで  $P \equiv f/n$ 、 $x \equiv m/f$  と定義した。

ゲルの自由エネルギー ( $\Delta F$ ) は、網目の弾性エネルギー ( $\Delta F_{el}$ ) と、高分子上の官能基と溶媒分子の結合による自由エネルギー変化 ( $\Delta F_{rs}$ ) と、ゲルと非結合溶媒との混合自由エネルギー ( $\Delta F_{mix}$ ) の3つの項から成り立つ:

$$\Delta F = \Delta F_{el} + \Delta F_{rs} + \Delta F_{mix} \quad (4.2.4)$$

ゲルの膨潤または収縮が等方的に起こるとすると、弾性エネルギーは

$$\beta \Delta F_{el} = \frac{3}{2} N_0 (Q^{2/3} - 1) - \nu \ln Q \quad (4.2.5)$$

で与えられる<sup>9</sup>。ここで  $N_0 \equiv \nu J/2$  はゲルを構成している高分子鎖の本数、 $\nu$  は架橋点の数を示す。

3章の(3.2.8)を導く過程と同様に考えて、高分子上の官能基と溶媒分子の結合による自由エネルギー変化は

$$\beta \Delta F_{es} = \beta (\delta f_0) m N_0 - \ln \left[ \frac{(f N_0)!}{(m N_0)! (f N_0 - m N_0)!} \right] \quad (4.2.6)$$

で与えられる。ここで  $f N_0$  はゲル中の官能基の総数、 $m N_0$  はゲルに結合した溶媒分子の総数、 $\delta f_0$  は水素結合による分子当りの自由エネルギー変化を示す。

(4.2.6)はさらに、スターリングの公式を用いて

$$\beta \Delta F_{es} = \frac{f \nu J}{2} \{ \beta (\delta f_0) x + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \quad (4.2.7)$$

となる。

非結合溶媒とゲルの混合による自由エネルギー変化は

$$\beta \Delta F_{ix} = \frac{V}{a^3} \{ \phi_a \ln \phi_a + \chi \phi (1-\phi) \} \quad (4.2.8)$$

で与えられる。ここで混合エントロピー項は非結合溶媒分子の配位に関する項だけでよい。また $\chi$ は高分子と溶媒分子の分散力に起因した相互作用エネルギー

一を示し、温度に反比例した正の値を持つとして扱う。官能基と溶媒分子間の水素結合エネルギーは(4.2.7)の $\delta f_0$ を通して与えられる。(4.2.5), (4.2.6), (4.2.8)を(4.2.4)へ代入してゲルの自由エネルギーを2変数(Q, x)を用いて書くと、

$$\begin{aligned} \beta \Delta F(Q, x) &= \frac{\nu J}{2} \left\{ \frac{3}{2} (Q^{2/3} - 1) - \frac{2}{J} \ln Q \right\} \\ &+ \frac{f \nu J}{2} \left\{ \beta (\delta f_0) x + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right\} \\ &+ \frac{n \nu J}{2} \left\{ \left[ \frac{Q}{\phi_0^*} - (1+Px) \right] \ln \left[ 1 - (1+Px) \frac{\phi_0^*}{Q} \right] + x \left( 1 - \frac{\phi_0^*}{Q} \right) \right\} . \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

となる。

ゲルの平衡状態は(4.2.9)を2変数(Q, x)で最小にするように決まる：

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial Q} \right)_{T, x} = 0 \quad , \quad (4.2.10)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial x} \right)_{T, Q} = 0 \quad . \quad (4.2.11)$$

ゲルの浸透圧( $\pi$ )は(4.2.1)の関係式を用いて

$$\beta \pi = -\beta \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial V} \right) = -\frac{\beta}{V_0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial Q} \right) \quad .$$

で与えられるので(4.2.10)は $\pi = 0$ を意味する。また非結合溶媒の化学ポテン



シャルを  $\mu_v$ 、純粋溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu_v^0$  とすると  $-a^3 \beta \pi = \mu_v - \mu_v^0$  であるので、平衡条件 (4.2.10) は  $\mu_v = \mu_v^0$  である。

(4.2.10) から

$$\begin{aligned} -a^3 \beta \pi &= \beta (\mu_v - \mu_v^0) \\ &= \frac{\phi_0^*}{n} \left[ \left( \frac{\phi}{\phi_0^*} \right)^{1/3} - \frac{2}{J} \left( \frac{\phi}{\phi_0^*} \right) \right] \\ &\quad + \ln [1 - (1+Px) \phi] + (1+Px) \phi + \chi \phi^2, \quad (4.2.12) \\ &= 0 \end{aligned}$$

を得る。(4.2.12) で  $J=4$ ,  $P=0$  とすると Flory 理論に帰着する。また (4.2.11) から

$$Px = \frac{1 + \lambda - (1-P) \lambda \phi - \sqrt{D(\phi)}}{2 \lambda \phi}, \quad (4.2.13a)$$

$$D(\phi) \equiv [(\lambda - 1) - (1+P) \lambda \phi]^2 + 4 \lambda (1 - \phi), \quad (4.2.13b)$$

$$\lambda(T) \equiv \exp(-\beta \delta f_v + 1), \quad (4.2.13c)$$

を得る。

(4.2.13a) を (4.2.12) へ代入して Flory 理論形式にまとめると、ゲルの膨潤曲線として

$$-a^3 \beta \pi = \beta (\mu_v - \mu_v^0)$$

$$= \frac{\phi_0^*}{n} \left[ \left( \frac{\phi}{\phi_0^*} \right)^{1/3} - \frac{2}{J} \left( \frac{\phi}{\phi_0^*} \right) \right] + \ln(1-\phi) + \phi + \chi_{\mu e} \phi^2 \quad (4.2.14a)$$

$$= 0$$

を得る。ここで  $\chi_{\mu e}$  は

$$\chi_{\mu e}(\phi, T) \equiv \chi + \frac{1}{\phi^2} \left\{ P_X \phi + \ln \left[ \frac{1 - (1 + P_X) \phi}{1 - \phi} \right] \right\} \quad (4.2.14b)$$

で与えられる。(4.2.14b) の第1項は高分子-溶媒間の分散力に起因した相互作用エネルギー、第2項以下は溶媒和の効果を示す項である。また  $\chi$  は (4.2.13a) によって  $\phi$  の関数として与えられている。

#### 4.3 計算結果：溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移

この節では (4.2.14a) の計算結果を示し、溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移の機構について明らかにしていこう。

熱平衡状態におけるゲルの膨潤度 ( $Q \equiv V/V_e = \phi_0^*/\phi$ ) と温度の関係を求めるためには、 $\partial \pi / \partial Q > 0$ 、かつ  $\pi = 0$  を満たさなければいけない。van der Waals 気体と同様に転移温度以下では、ゲルの浸透圧曲線は膨潤度 ( $Q$ ) の関数として山と谷が出来る。その山と谷の間の部分では体積増加につれて圧力が増加するので系は不安定となり相分離する。安定な膨潤曲線は Maxwell の規則 (等面積則) によって決まる。

理論がもつパラメータはゲルの構造を特徴づけるものと、相互作用に関するものの2種類である。 $\chi$ パラメータは高分子と溶媒分子間の分散力に起因した交換相互作用エネルギー ( $\Delta U$ ) を示すもので、温度に反比例した正の値をもつ:

$$\chi \equiv \Delta U / k_B T \quad (4.3.1)$$

また、高分子上の官能基と溶媒分子間の水素結合形成による自由エネルギー変化 ( $\delta f_e$ ) は、エネルギーとエントロピーの項からなる:

$$\beta \delta f_e = \beta (-\delta \varepsilon_e - T \delta s_e) \quad (4.3.2)$$

ここで  $-\delta \varepsilon_e$  ( $<0$ ) は水素結合エネルギー、 $\delta s_e = k_B \ln \lambda_e / e$  は水素結合形成によるエントロピー損失を示す。(4.3.2) を (4.2.13c) に代入すると

$$\lambda(T) = \lambda_e \exp(\beta \delta \varepsilon_e) \quad (4.3.3)$$

を得る。以下にパラメータをまとめておく。

ゲルの構造を特徴づけるパラメータ:

$\phi_0$ : ゲル生成時の高分子の体積分率

$J$ : 架橋点の分岐数

$n$ : 架橋点間のセグメント数

$f$ : 架橋点間の官能基 ( $P \equiv f/n$ )

相互作用を示すパラメータ:



$\chi \equiv \Delta U/k_B T$ : 高分子-溶媒分子間の分散力に起因した相互作用エネルギー ( $\Delta U$ ) を示す;

$-\delta \epsilon_a$ : 高分子上の官能基と溶媒分子間の水素結合エネルギー;

$\delta s_a = k_B \ln \lambda_a$ : 水素結合による局所的なエントロピー損失。

また、温度の代わりに温度パラメター ( $\tau \equiv 1 - \theta_a/T$ ) を用いると

$$\chi = 1/2 - \psi_a \tau \quad , \quad (4.3.4)$$

$$\lambda(T) = \lambda_a \exp[\gamma(1-\tau)] \quad , \quad (4.3.5)$$

と書き換えることが出来る。ここで  $\psi_a$  は分散力の強さを示す定数で、 $\gamma \equiv \delta \epsilon_a/\theta_a$  は無次元化した結合エネルギーを示す。この節では温度の変わりに温度パラメターを用いて計算することにする。

以下では1つの例として  $\phi_a^* = 0.01$ ,  $J=3$ ,  $P=1$ ,  $\psi_a=1$  ( $\chi=1/2-\tau$ ),  $\gamma=5$ ,  $\lambda_a=8 \times 10^{-5}$  ( $\delta s_a/k_B = -9.43$ ) として計算する。

図4.1(a)は  $n=100$  として計算したゲルの膨潤曲線である。縦軸が温度、横軸がゲルの膨潤度を示す。実線は (4.2.14b) から得られたゲルの膨潤曲線、曲線  $L_1$  ( $L_2$ ) は (4.2.14b) において  $x=0$  ( $x=1$ ) と置いて計算した時の膨潤曲線である。十分高温側ではゲルはセグメント間の排除体積効果によって膨潤しているが、温度の低下につれて凝縮してくる。この過程は気体が低温側で凝縮して液体状態になる機構とよくにている。しかしながら、さらに温度を下げるとゲルはもう一度膨潤してくるのが解る。この低温側でゲルを膨潤させる機構は溶媒和が引き起こしたものである。図4.1(b)に示すように  $x$  の値は温度の低下につれて増加してくる。仮に  $\tau=-1$  で  $x$  の値が0から1へ飛んだと

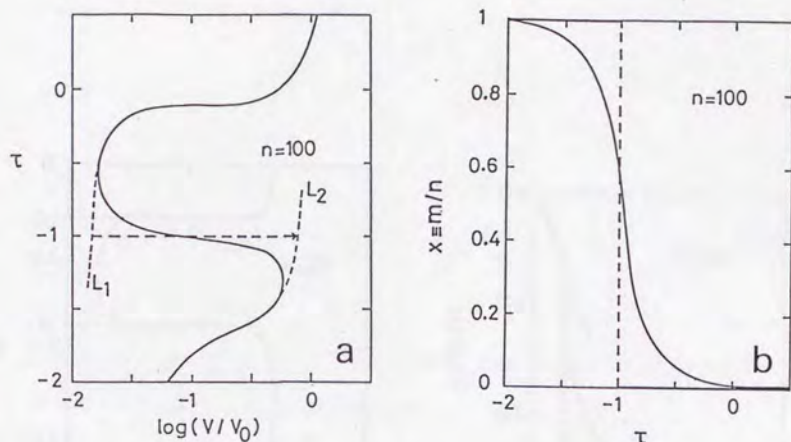


図4.1(a)-(b). 溶媒和が引き起こすゲルの体積相転移の機構。図4.1(a)はゲルの膨潤度と温度の関係を示す。実線は (4.2.14) から得られたゲルの膨潤曲線、曲線  $L_1$  ( $L_2$ ) は (4.2.14b) において  $x=0$  ( $x=1$ ) と置いて計算した時の膨潤曲線を示す。図4.1(b)は結合溶媒分子の数分率 ( $x$ ) と温度の関係を示す。仮に図4.1(b)の破線で示すように  $\tau = -1$  で  $x$  の値が 0 から 1 へ飛んだとすると、ゲルの膨潤度は図4.1(a)の破線のように、曲線  $L_1$  から曲線  $L_2$  へ飛ぶ。実際は  $n = 100$  の場合、連続的な体積変化が起こっている。溶媒和が低温側でゲルを膨潤させる。十分低温側では溶媒和した状態で凝縮する。また十分高温側では排除体積効果(熱運動)によってもう一度膨潤する。

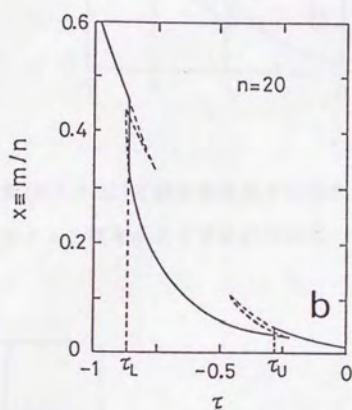
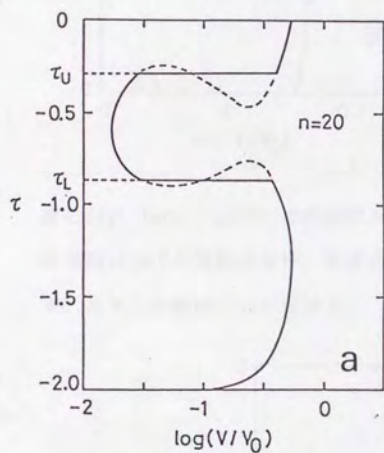


図4.2(a)-(b).  $n=20$  の時のゲルの膨潤度(図4.2(a))と結合溶媒分子の数分率(図4.2(b))の温度依存性。  $\tau_U$ ,  $\tau_L$  の2カ所で1次相転移が起こる。高温側 ( $\tau_U$ ) は排除体積によって、低温側 ( $\tau_L$ ) は溶媒和によって引き起こされた体積相転移である。



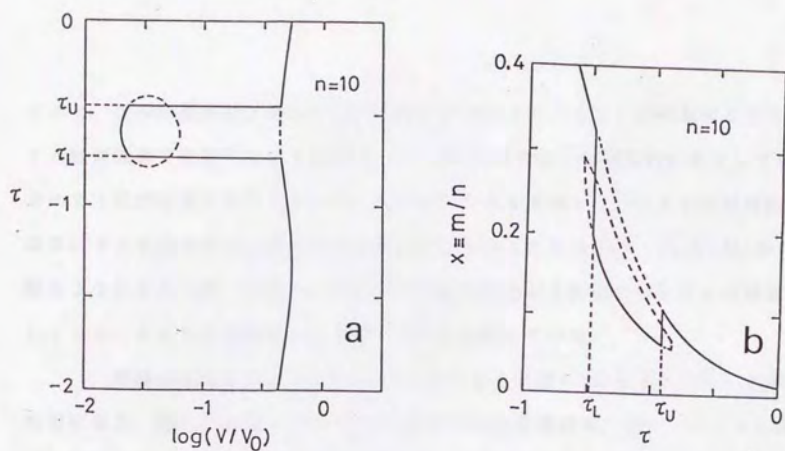


図4.3(a)-(b).  $n=10$  の時のゲルの膨潤度 (図4.3(a)) と結合溶媒分子の数分率 (図4.3(b)) の温度依存性。架橋点間のセグメント数を小さくするにつれて  $\tau_U$  と  $\tau_L$  の差はゼロに近づく。

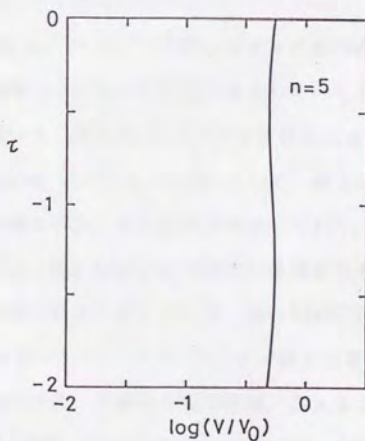


図4.4.  $n=5$  の時のゲルの膨潤度の温度依存性。体積変化は殆ど見られなくなる。

すると、ゲルの膨潤度は図4.1(a)の破線のように  $\tau = -1$  で1次相転移となりゲルは低温側で膨潤するようになる。 $n=100$  の場合は  $x$  は連続的に変化しているので1次相転移にはならないが、低温側でゲルを膨潤させているのは溶媒和効果によるものである。また十分低温側では  $x=1$  となるので、(4.2.14b)から解るようにもう一度、高分子と溶媒分子間の分散力が支配的となりゲルは凝縮してくる。そこでは溶媒和した状態でゲルは凝縮している。

架橋点間のセグメント数( $n$ )を小さくすると図4.2に示すように1次相転移になる。図4.2(a)は  $n=20$  とした時のゲルの膨潤曲線、図4.2(b)は  $x$  と温度の関係を示す。破線は不安定な解を示す。高温側 ( $\tau_u$ ) と低温側 ( $\tau_l$ ) の2カ所でゲルの体積相転移が起こっている。高温側は排除体積によって引き起こされた体積相転移であるが、低温側で見られるように温度の減少につれてゲルが不連続に膨潤する機構は溶媒和が引き起こした体積相転移である。また  $x$  の値は  $\tau_l$ 、 $\tau_u$  でそれぞれ飛びが見られている。

図4.3は  $n=10$  として計算したゲルの膨潤曲線(a)と  $x$  の温度変化(b)を示す。架橋点間のセグメント数を小さくしていくと、上側 ( $\tau_u$ ) と下側 ( $\tau_l$ ) の転移温度が近づき、図4.4に示すように体積変化は起こらなくなる。

図4.5(a)は  $\phi_0^* = 0.1$ 、 $n=20$  として、鎖上の官能基数( $f$ )を変えたときのゲルの膨潤曲線を示す。官能基数の増加につれて、ゲルは低温側から膨潤してくるのがわかる。図4.5(a)では連続的な体積変化を示しているが、ゲル生成時の高分子の体積分率を小さくすれば、図4.5(b)に示すように1次相転移になる。図4.5(b)は  $\phi_0^* = 0.01$ 、 $n=20$  として、鎖上の官能基数( $f$ )を変えたときのゲルの膨潤曲線を示す。点線は不安定領域、白丸は上側と下側の相転移点が変わる2重臨界点(DCP: Double Critical Point)を示す。図中には2つのDCPが現れている。このDCPは低分子溶液で観測されたような閉曲線型共存曲線のUCSTとLCSTが交わる点と同様である。

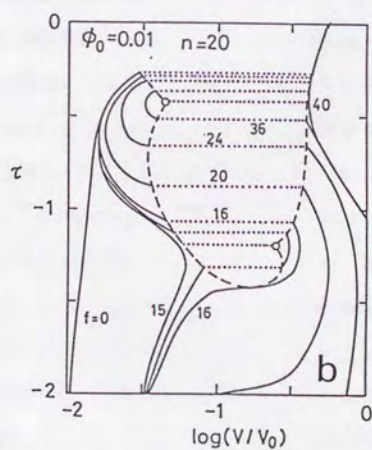
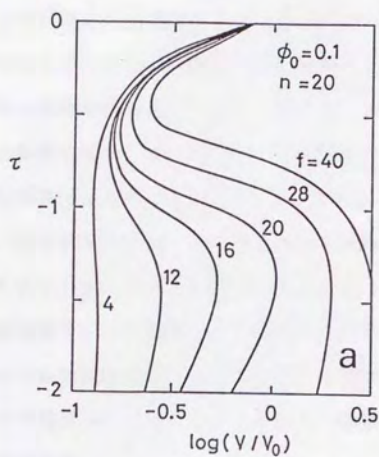


図4.5 (a) - (b). 鎖上の官能基数 ( $f$ ) を変えた時のゲルの膨潤曲線。

(a)  $\phi_0^* = 0.1$ , (b)  $\phi_0^* = 0.01$ . 点線は不安定領域、白丸は2重臨界点 (DCP) を示す。



この様に高分子と溶媒分子間の水素形成（溶媒和）は、ゲルを低温側で膨潤させることがわかる。低温側では溶媒和した溶媒分子が、鎖のセグメント間の有効的な排除体積を大きくする。従って、溶媒和は低温側でゲルを膨潤させる主要な要因となる。また低温側では溶媒和により系のエントロピーが低下する。その結果ゲルの浸透圧は、 $\pi > 0$  となる。ゲルの平衡状態は $\pi = 0$ で決まるので、溶媒分子はゲル中へ浸透しゲルを膨潤させる。溶媒和によって損失したエントロピーは、ゲルが膨潤することによって補われているのである。この様に、低温側でゲルを膨潤させる機構は溶媒和効果によるものであり、連続的か、1次相転移型になるかはゲル生成時の条件（ $\phi^*$ ,  $n$ ）に強く依存する。架橋時の高分子濃度  $\phi^*$  を十分小さくすれば、原理的には1次相転移になることを理論は予測する。

図4.6は、(4.2.14)から得られるゲルの膨潤曲線と、poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)ゲルの実験データ<sup>7</sup>（黒丸）との比較を示す。実験から  $n=230$ ,  $\phi^*=0.065$  と見積ることが出来る。さらに  $J=3$ ,  $P=2$  として ( $\Delta U$ ,  $\delta \epsilon_a$ ,  $\delta s_a/k_B$ ) を (a), (b), (c) の3つの場合について計算した：  
 (a) (0.8kcal/mol, 5kcal/mol, -9.01), (b) (0.8kcal/mol, 10kcal/mol, -17.15), (c) (0.8kcal/mol, 15kcal/mol, -25.3). 水素結合エネルギーが大きく、エントロピー損失が大きくなるにつれて、転移温度近傍でゲルの膨潤曲線は鋭くなる。しかしながら理論は連続的な体積相転移しか記述出来ていない。実際のPNIPAMゲルは理論が予測するよりも、もっと鋭く変化している。理論は高分子と溶媒分子間の水素結合だけを取り入れただけであり、分子内結合などの効果は無視している。これらについては今後の課題である。また疎水基を大きくすれば、疎水基のまわりにつくる水和構造が系のエントロピーを低下させるので、転移温度は低温側に移行する<sup>11</sup>。この挙動はエントロピーパラメーター ( $\delta s_a$ ) を負の方向へ大きくすれば定性的に理解できる。

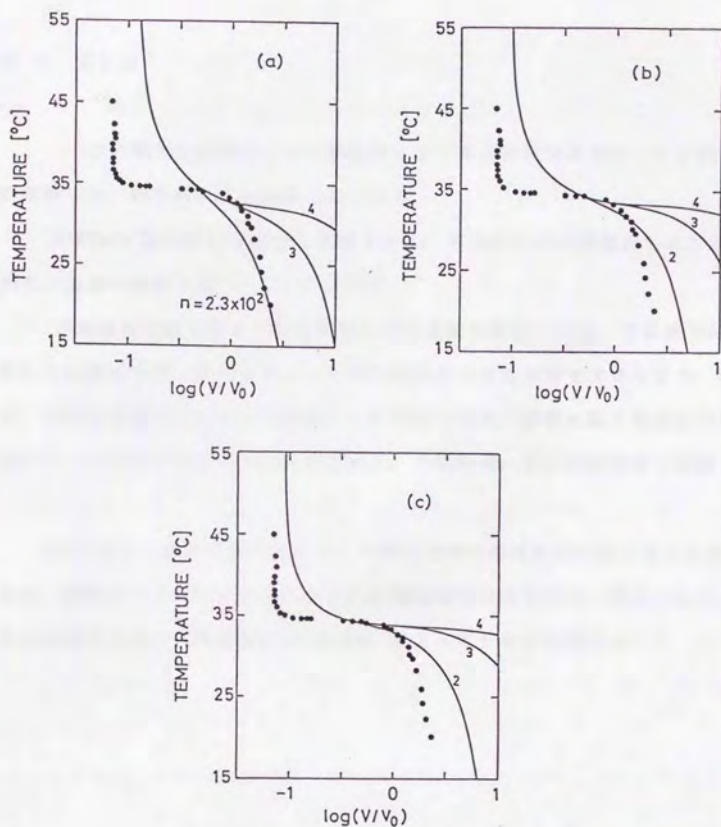


図4.6(a)-(c). PNIPAMゲルの実験データ<sup>7</sup> (黒丸)と理論の比較。

( $\Delta U$ ,  $\delta \epsilon_a$ ,  $\delta s_a/k_B$ ) の値は (a) (0.8kcal/mol, 5kcal/mol, -9.01),

(b) (0.8kcal/mol, 10kcal/mol, -17.15), (c) (0.8kcal/mol, 15kcal/mol,

-25.3). 架橋点間のセグメント数 ( $n$ ) が  $2.3 \times 10^2 \sim 10^4$  まで変えてある。

#### 4.4 まとめ

この節では溶媒分子と水素結合するゲルの体積相転移について理論的に考察した。得られた主な結果をまとめる。

(1) Flory 型の平均場理論を基礎として、溶媒分子と水素結合するゲルの膨潤度と温度の関係式 (4.2.14) を得た。

(2) 溶媒和は低温側でゲルを膨潤させる主要な要因となる。低温側では溶媒和した溶媒分子が、鎖のセグメント間の有効的な排除体積を大きくする。従って、溶媒和は低温側でゲルを膨潤させる原因となる。温度が高くなるにつれて、高分子と溶媒分子間の水素結合が切れる。その結果、ゲルは高温側で凝縮するようになる。

(3) 理論は、温度を変化させたとき再現性の体積相転移が起こることを予言する。溶媒和によって引き起こされた体積相転移は低温側の一部分であり、十分高温側ではもう一度排除体積 (熱運動) によってゲルは膨潤する。



#### 4 章の参考文献

- (1) T.Tanaka, Phys.Rev.Lett. 20, 820 (1978).
- (2) T.Tanaka, D.Fillmore, S.T.San, and I.Nishio, Phys.Rev.Lett. 17, 1636 (1980).
- (3) I.Ohmine and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 77, 5725 (1982).
- (4) J.Ricka, and T.Tanaka, Macromolecules 17, 2916 (1984).
- (5) Y.Hirokawa and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 81, 6379 (1984).
- (6) S.Katayama, Y.Hirokawa, and T.Tanaka, Macromolecules 17, 2641 (1984).
- (7) S.Hirotu, Y.Hirokawa, and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 87, 1392 (1987).
- (8) A.Suzuki and T.Tanaka, Nature Vol.346, 345 (1990).
- (9) P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press. Ithaca, 1953), Chap.12.
- (10) M.Marchetti, S.Prager, and E.L.Cussler, Macromolecules 23, 3445 (1990).
- (11) H.Inomata, S.Goto, and S.Saito, Macromolecules 23, 4887 (1990).

## 5 章 結語

高分子溶液における溶媒和の効果がその巨視的な溶液物性（相分離・相互作用パラメーター・混合熱・混合エントロピーなど）や、高分子鎖の形態にどの様に反映されるかについて考察を行った。Flory-Huggins の格子理論を基礎として、溶媒和が支配的な高分子溶液の相分離挙動や、鎖の形態変化を記述するための理論を構築し、溶媒和が引き起こす相転移現象の機構について各章で考察した。

高分子と溶媒分子間の水素結合形成はエネルギー的には得をするが、分子が結合することによって系のエントロピーが低下する。溶媒和が支配的な高分子溶液の相挙動や鎖の形態（ゲルの膨潤度）は、このエネルギーとエントロピーの競合の観点に沿って理解しなければいけない。

高分子と溶媒分子間で起こる水素結合の様な、物理的結合は閉曲線型や砂時計型などの特徴ある相図を引き起こす主要な要因となる。相溶性はその水素結合エネルギーと、エントロピー損失の競合の観点において理解しなければいけない。また溶媒和によって引き起こされた LCST は、閉曲線型共存曲線の低温側の一部分である。これらの結果は Walker, Vause らによってまとめられたような、異なる分子間の水素結合は、高分子溶液においても LCST を引き起こす原因になりうることを論証するものである。

温度を溶液の LCST へ向けて低温側から増加させると、 $\theta$  温度近傍で鎖は急激に凝縮する。この挙動は、溶媒和が引き起こしたコイル・グロビュール転移として理解することが出来る。同じことがゲルの体積相転移においても結論出来る。低温側では溶媒和した溶媒分子が鎖のセグメント間の有効的な

排除体積を増加させる。従って、溶媒和は低温側で高分子鎖や高分子ゲルを膨潤させる主要な要因となる。

本研究で構築した溶媒和の理論は、水溶性高分子溶液で観測されている、閉曲線型相図・LCST型相図やその熱力学的物性・鎖の形態変化を、かなりのところまで再現出来た。高分子と水分子間の水素結合（水和）はLCSTを引き起こす重要な因子である。

溶媒和は、古典的概念である。しかしながら本研究によって、溶媒和は相転移を引き起こす主要な要因になりうることが明らかになった。他の多くの生体系や複雑な流体（ミセル・エマルジョン・膜など）においても、溶媒和という概念は今後重要な因子となるであろう。

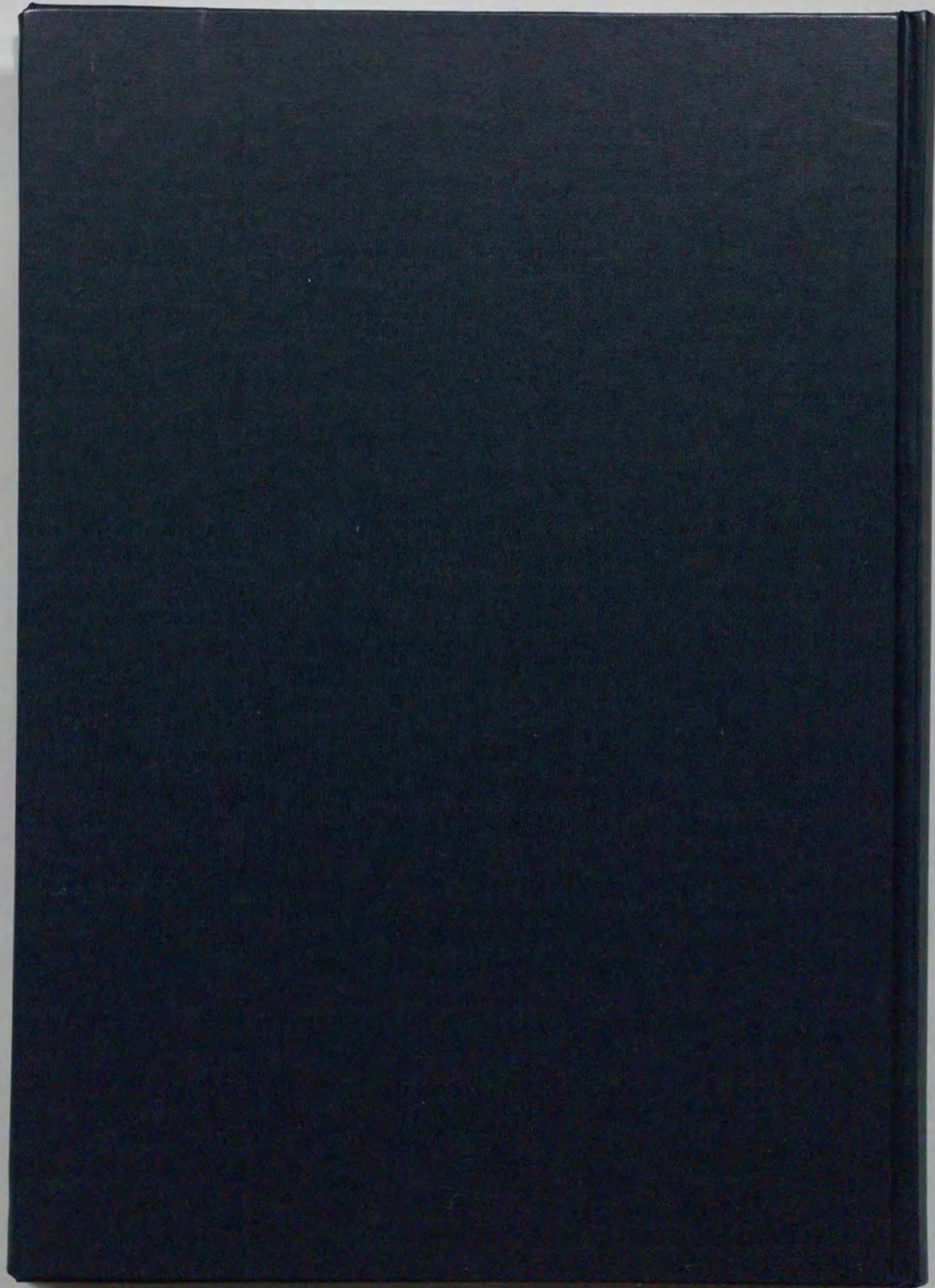


## 謝 辞

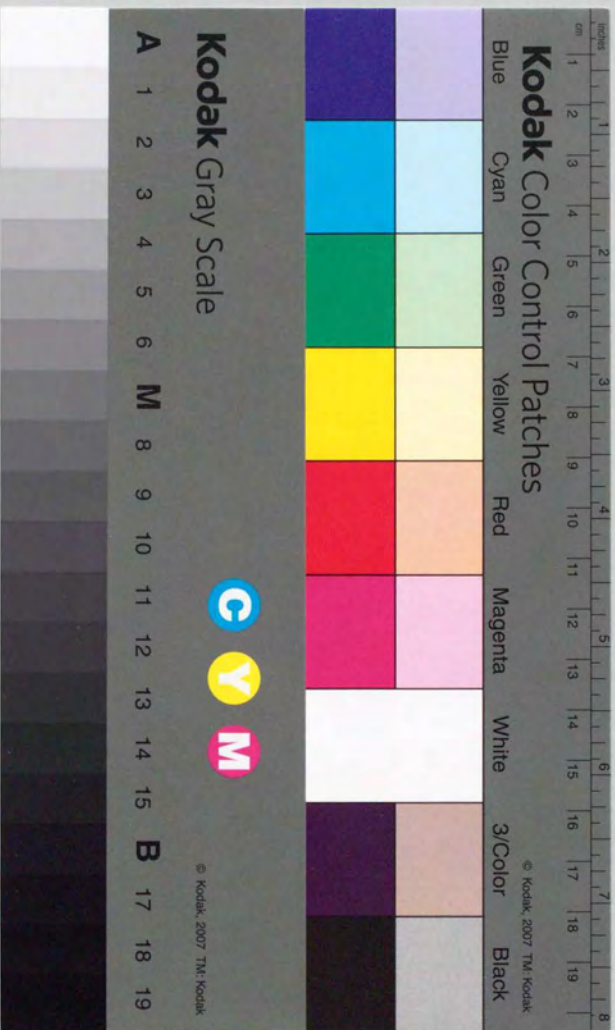
本論文の研究を行うに際して有益な御助言と御指導をして下さった、東京大学工学部物理工学科の岡野光治教授に心から感謝いたします。数々の理論の問題点、物理解釈の問題点について御助言して下さいたことは筆者にとって非常に有益なものとなりました。また東京農工大学一般教育部物理教室の田中文彦助教授にも、多くの御助言、御指導を頂きました。心から感謝いたします。また岡野研究室助手の山本潤博士をはじめ、同研究室の方々には毎日の生活の中で数々の議論をして頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。

本年度を最後に岡野光治先生が定年御退官される。先生は約25年間に渡って大学教育、並びに液晶物理や高分子物理などの分野に、多大なる御貢献をされてきました。岡野先生の“生きた物理学”に、短い期間でしたが接することが出来たことは、筆者にとって大きな財産となりました。

最後に、研究に専念出来るように筆者を支えてくれた父・母に感謝いたします。







# Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

## Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

C Y M

© Kodak, 2007 TM Kodak