

高分子溶液の相平衡の熱力学

上出 健二*, 松田 成信*

(昭和61年2月6日受理)

Thermodynamics of Phase Equilibria of Polymer Solutions

Kenji Kamide and Shigenobu Matsuda

Recent advance of study of phase equilibria of polymer solutions is reviewed. Thermodynamical conditions of phase equilibria at constant temperature and pressure, originally given by Gibbs, are very rigorously applied to the solutions of polymer, consisting of super-multicomponents having the same chemical structure and the different molecular weight. The theories, in which the concentration and the molecular weight-dependences of the polymer-solvent interaction parameter χ were reasonably taking into account, were established. The systematic computer experiments were carried out to investigate the effects of the starting polymer molecular characteristics and the phase separation conditions on the characteristics of the phase equilibria, the critical solution points, cloud point curves, the binodal and spinodal curves of the multicomponent polymer-single solvent system (quasi-binary solution) and of the multicomponent polymer-binary solvents mixture system (quasi-ternary solution). The reliability of the experiments was confirmed by comparing with actual experiments. It was shown that the entropy parameter ϕ can be evaluated, by considering the concentration dependence of χ parameter, from the critical point data and ϕ values thus obtained were in good agreement with those from the temperature dependence of the second virial coefficient A_2 in vicinity of the Flory temperature. Occurrence of co-solvency was theoretically predicted by the theory of quasi-ternary solutions.

1. 熱力学から見た高分子溶液の特徴と相平衡

高分子化合物を低分子溶媒に溶解した、いわゆる高分子溶液は、低分子溶液に比べて、同一重量濃度における蒸気圧降下、沸点上昇や浸透圧が小さい等の異常を示したり、非常に高い粘性を示すことが、1930年代より実験的に知られている。これらの原因の解明が高分子溶液の熱力学の研究の発端となった。一般に、溶液の熱力学において、基本的な状態量は、溶媒の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ である。 $\Delta\mu_0$ から、他の物理量(例えば、エントロピー、体積、エンタルピー等)が計算できる。 $\Delta\mu_0$ は、

蒸気圧 P 、蒸気圧浸透圧(式(1))、膜浸透圧 π (式(1))、光散乱、相平衡特性及び臨界現象、等から決定することができる^{1,2)} (Fig. 1)。

$$\Delta\mu_0 = \tilde{R}T \ln \frac{P}{P_0} = -\pi V_0 = \tilde{R}T \ln a_0 \quad (1)$$

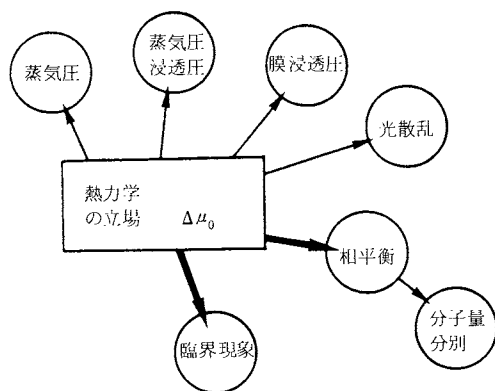
ここで、 $\tilde{R}$ は気体定数、 T は Kelvin 温度、 P_0 は純溶媒の蒸気圧、 V_0 は溶媒のモル体積、 a_0 は溶液中の溶媒の活動度である。例えば、蒸気圧については、理想溶液で成立する、Raoult の法則からのずれが大きく、ずれは、分子量が大きくなる程、著しくなる³⁾。浸透圧のビリアル展開は^{1,2)}、

$$\pi = \tilde{R}Tc \left(\frac{1}{M_n} + A_2c + A_3c^2 + \dots \right) \quad (2)$$

と書ける(A_2 , A_3 は第2, 第3ビリアル係数、 c は重量分率)が、高分子溶液の場合は、比較的希薄($c \sim$ 数%)な領域から A_3 が無視できなくなり、希薄溶液でも、 A_2 の項を常に考慮する必要がある⁴⁾。これらの例よりわか

* 旭化成工業(株)・繊維基礎研究所：大阪府高槻市八丁畷町 11-7 〒569

Fundamental Research Laboratory of Fibers and Fiber-Forming Polymers,
Asahi Chemical Industry Co., Ltd.,
11-7, Hacchonawate, Takatsuki, Osaka 569.

Fig. 1 Methods of Determining $\Delta\mu_0$

る様に、高分子溶液は、溶質分子量が大きい程、大きな非理想性を示す。また、一部の生体高分子を除くと、単一成分だけから構成される高分子は、存在せず、一般に高分子化合物は、分子量と化学構造を異にする分子の混合物である(多分子性)。これらの非理想性と多分子性を、考慮に入れたら、多成分高分子/単一溶媒系(擬2成分系)の $\Delta\mu_0$ は^{1,2)}、

$$\Delta\mu_0 = \tilde{R}T \left\{ \ln(1-v_p) + \left(1 + \frac{1}{X_n}\right)v_p + \chi v_p^2 \right\} \quad (3)$$

と書ける。右辺の第1項及び第2項は、random mixingのエントロピー項、第3項は、実測の $\Delta\mu_0$ とrandom mixingのエントロピー項との差である。ここで、 v_p は高分子の体積分率、 X_n は重合度 X_i の数平均($i=1, \dots, m$; m は高分子の全成分数)、 χ は高分子-溶媒間の熱力学的相互作用パラメータである。高分子溶液の非理想性は、式(3)右辺の、第2及び第3項に起因する。式(3)は、理論のモデルに無関係に成立する。逆に言うと、 χ は実験的に決まるパラメータである(2.1参照)。 χ を、 T 、 v_p 及び X_i の関数として、実験的(Fig. 1参照)に、正しく、表現できれば、すべての熱力学的現象を、統一的に説明できる。例えば、臨界点から決定された、 χ を用いて、蒸気圧、膜浸透圧、等の実験結果を、説明できなければならない。

擬2成分系溶液の温度を下げる(場合によっては上げる)、あるいは、非溶媒を添加する(擬3成分系溶液)と、溶液から、その溶液より高分子濃度の高い(または低い)液体粒子が分離し、長時間静置すると、元の溶液全体が、2つの相に別れる。等温等圧下では、これらは平衡関係にある。 v_p が小さい相を、高分子希薄相、 v_p が大きい相を、高分子濃厚相と呼ぶ。等温等圧下の、2相平衡時には^{1,2)}、

$$\Delta\mu_{0(1)} = \Delta\mu_{0(2)} \quad (4)$$

$$\Delta\mu_{X_i(1)} = \Delta\mu_{X_i(2)} \quad (i=1, \dots, m) \quad (5)$$

の条件(Gibbsの相平衡条件)が成立する。ここで $\Delta\mu_{X_i}$ は、高分子 X_i -merの化学ポテンシャル、添字(1)及び(2)は、それぞれ高分子希薄及び濃厚相を示す。蒸気圧、浸透圧等の、実験からは、 $\Delta\mu_0$ が決まるだけで、この $\Delta\mu_0$ を、式(3)に代入して解析し、 M_n 、 χ 等を決定しているが、相平衡の場合は、 $\Delta\mu_{X_i}$ についての、正確な知見も要求される。高分子溶液の場合にも、等温等圧下では、Gibbs-Duhemの関係が成立するので、 $\Delta\mu_0$ から $\Delta\mu_{X_i}$ が決まるはずである(2.1及び3.1参照)。1950年代を中心として、Flory¹⁾等多くの研究者により、比較的単純な、単一成分高分子/単一溶媒系(2成分系)溶液の、2相平衡の理論的研究が、行なわれたが、理論は、格子モデルを基礎としており、計算も、特殊な場合について、実施されただけである。勿論、実験との定量的な比較も、ほとんどなされていない。というのは、Flory¹⁾は、1953年出版の古典的名著“Principle of Polymer Chemistry”の中で、“we need not undertake the incomparably more involved calculation of σ .”

Even if the latter step were carried out, the numerical value obtained for σ probably would be subject to a considerable error owing to imperfections of the theory.”と言っている。すなわち、彼は、彼の理論が決して定量性を持たない、と考えていたのである。実在の高分子/溶媒系の正確なシミュレーションを実施するためには、式(4)及び(5)の連立方程式を、全成分(m は通常 $10^2 \sim 10^6$)について解かねばならない。厳密な、計算機シミュレーションは、1968年に、上出ら^{5,6)}及びKoningsveldら⁷⁻⁹⁾によって、独立に、はじめて成功した。これは計算機技術の、進歩に負うところが大きい。Fig. 13(2.5参照)に示す様に、2成分系及び擬2成分系の曇り点曲線(CPC)は、重合度が大きくなる程、非対称性を示す。上出ら¹⁰⁻¹⁷⁾及びKoningsveldら¹⁸⁻²²⁾は、1968年当時より、更に厳密な相平衡理論を導き、その理論に基づく、シミュレーション技術を確立し、系統的な計算機実験を行なった。

一方、擬3成分系溶液の相平衡は、溶媒の選択吸着、Cosolvency、等の科学的にも興味のあるものである。その上、この系は、湿式紡糸、高分子多孔質膜製膜、ポリマー・コーティング、等の工業的基礎を成しているにもかかわらず、系統的な研究が、長い間行なわれなかった。Flory²³⁾、Scott^{24,25)}、Tompa²⁶⁾、中垣と砂田²⁷⁾、KrigbaumとCarpenter²⁸⁾、及びSuhとLiou²⁹⁾等が、比較的単純な、単一成分高分子/2成分溶媒系(3成分系)について、理論的研究を行なったが、極めて定性的

なものであった。最近、上出、松田ら³⁰⁻³³⁾は、擬3成分系高分子溶液の、厳密な相平衡理論を導き、それに基づくシミュレーション技術を、確立した。また、彼らは、Scott²⁶⁾によって提出された、臨界共溶点についての理論の誤まりを、訂正した、厳密な臨界条件式を、提出した³⁴⁾。

2. 擬2成分系溶液

2.1 化学ポテンシャル

$\Delta\mu_0$ の式(式(3))の中に現われる χ は、温度、濃度及び分子量に依存することが、実験的に知られており、式(6)の様に書ける^{15, 17, 35, 36)}。

$$\chi_i = \chi_{00}(1 + k'/X_i) \left(1 + \sum_{j=1}^n p_j v_p^j\right) \quad (i=1, \dots, m) \quad (6)$$

ここで、 X_i は重合度(厳密には、高分子の i 番目成分と溶媒のモル体積比)、 $v_p \equiv \sum_i v_{X_i}$ (v_{X_i} は X_i -merの体積分率)、 χ_{00} は温度依存部分、 k' 及び p_j ($j=1, \dots, n$)は、それぞれ分子量及び濃度依存性の程度を示すパラメータである。 k' は v_p に依存せず、温度のみの関数であって、上出ら^{15, 17, 35, 36)}によると、実験的には、式(7)で与えられる。

$$k' = k_0(1 - \theta/T) \quad (7)$$

ここで、 k_0 は温度に独立なパラメータ、 θ はFlory温度である。 χ の k' 及び p_j 依存性を考慮した、式(6)を、式(3)に代入すると、次の様になる。

$$\Delta\mu_0 = \tilde{R}T \left\{ \ln(1 - v_p) + \left(1 - \frac{1}{X_n}\right) v_p + \chi_{00} \left(1 + \frac{k'}{X_n}\right) \left(1 + \sum_{j=1}^n p_j v_p^j\right) v_p^2 \right\} \quad (8)$$

また、 $\Delta\mu_{X_i}$ は、式(9)の様に求まる^{15, 17, 35, 36)}。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{X_i} = & \tilde{R}T \left\{ \ln v_i - (X_i - 1) + X_i \left(1 - \frac{1}{X_n}\right) v_p \right. \\ & + X_i(1 - v_p)^2 \chi_{00} \left\{ \left(1 + \frac{k'}{X_n}\right) \right. \\ & \times \left\{ 1 + \sum_{j=1}^n \frac{p_j}{j+1} \left(\sum_{q=0}^j (q+1) v_p^q \right) \right\} \\ & \left. \left. + k' \left(\frac{1}{X_i} - \frac{1}{X_n} \right) \left\{ \frac{1}{1 - v_p} + \sum_{j=1}^n \frac{p_j}{j+1} \left(\sum_{q=0}^j \frac{v_p^q}{1 - v_p} \right) \right\} \right\} \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

式(8)及び(9)で与えられる、化学ポテンシャルは、Flory-Huggins理論そのものではない($p_j=0$, $k'=0$, とすると、多分散性を考慮した、Flory-Huggins理論に一致する)。上出らは、最初、 $k'=p_j=0$ (文献5, 6, 37)とおいた理論計算を行なったが、すぐ(1970年、文献38)、 χ の濃度依存性を考慮した理論($k'=0$, $p_j \neq 0$)

を導いた。その後、 $k' \neq 0$, $p_j \neq 0$ の場合のより一般的理論(式(6)~(9))^{15, 17, 35, 36)}を提出した。自由体積理論^{39, 40)}及びスケーリング理論⁴¹⁾からも、 χ の濃度依存性を導くことができ、それらに基づいて、相平衡の計算を行うことも可能である。

2.2 2相平衡特性

Gibbsの相平衡条件より、分配係数 σ が導かれる^{15, 17, 35, 36)}。

$$\sigma_i \equiv \frac{1}{X_i} \ln \frac{v_{i(2)}}{v_{i(1)}} = \sigma_0 + \sigma_{01}/X_i \quad (10)$$

ここで、 σ_0 及び σ_{01} は、

$$\begin{aligned} \sigma_0 = & (v_{p(1)} - v_{p(2)}) - \left(\frac{v_{p(1)}}{X_{n(1)}} - \frac{v_{p(2)}}{X_{n(2)}} \right) \\ & + \chi_{00} \{ 2(v_{p(1)} - v_{p(2)}) - (v_{p(1)}^2 - v_{p(2)}^2) \\ & + \sum_{j=1}^n p_j \left\{ \frac{j+2}{j+1} (v_{p(1)}^{j+1} - v_{p(2)}^{j+1}) - (v_{p(1)}^{j+2} - v_{p(2)}^{j+2}) \right\} \} \\ & - \chi_{00} k' \left\{ \left(\frac{v_{p(1)}}{X_{n(1)}} - \frac{v_{p(2)}}{X_{n(2)}} \right) - \left(\frac{v_{p(1)}^2}{X_{n(1)}} - \frac{v_{p(2)}^2}{X_{n(2)}} \right) \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^n p_j \left\{ \left(\frac{v_{p(1)}^{j+1}}{X_{n(1)}} - \frac{v_{p(2)}^{j+1}}{X_{n(2)}} \right) - \left(\frac{v_{p(1)}^{j+2}}{X_{n(1)}} - \frac{v_{p(2)}^{j+2}}{X_{n(2)}} \right) \right\} \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

及び、

$$\sigma_{01} = k' \left\{ (v_{p(1)} - v_{p(2)}) + \sum_{j=1}^n \frac{p_j}{j+1} (v_{p(1)}^{j+2} - v_{p(2)}^{j+2}) \right\} \quad (12)$$

式(6)~(12)より、 σ ($k' \neq 0$ の時は、 σ_0 及び σ_{01})、希薄相及び濃厚相の体積 $V_{(1)}$ 及び $V_{(2)}$ 、2相の体積比 R ($\equiv V_{(1)}/V_{(2)}$)、両相中の高分子の分子量分布(MWD) $g_{(1)}(X)$, $g_{(2)}(X)$ 、及び体積分率 $v_{p(1)}$, $v_{p(2)}$ を計算できる。上出らは、長年(1958-1968年)の予備的研究の末に、1968年にシミュレーションの1つの方式を発表した⁵⁾。すなわち、原試料のMWD($g_0(X)$)、濃厚相中高分子と、原試料高分子の重量比(分別の場合は、分別区分量) ρ_p 、及び初濃度 v_p^0 を既知として、正しい σ と R の組合せを求めた(文献5)。その後、適用分子量範囲を広げた⁶⁾。更に、 $k'=0$, $p_1 \neq 0$ の場合、 $X_{n(2)}$ と R を仮定して、分離特性を算出する、新しい方式を発展させた(文献38)。この方式を、次いで、逐次溶解分別法(SSF)(それ以前は、逐次溶解沈澱法(SPF); 2.3参照)に適用した(文献42)。1981年に $k' \neq 0$, $p_1 \neq 0$ の最も厳密な計算法を確立した¹⁵⁾。実際の計算においては、構成全成分数 m ををそのまま採用する必要はないが、計算で用いる成分数 N' が少なすぎると、希薄相の分布幅($X_{w(1)}/X_{n(1)}$; X_w は重量平均 X_i)に、大きな誤差を与える可能性がある¹⁴⁾。相平衡や、分子量分別の計算機実

験では、(i) $g_0(X)$, (ii) 系の k' と p_j , (iii) v_p^0 , (iv) ρ_p , (V) 分別ならばその方式(2.3参照), をあらかじめ与えておけば, すべての相分離パラメータが, 計算できる。もし, 上述の(i)及び(ii)の条件が規定されていれば, v_p^0 , ρ_p , σ , R の間には, あるはっきりした関係が成立する(Fig. 2)^{45, 46}。この点が, 充分認識されていなかった。

多成分高分子の共存曲線も計算でき, 実験(ポリスチレン(PS)/メチルシクロヘキサン(MCH)系)との一致も良好である^{44, 46}。また, $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ も, 理論に基づくシミュレーションによって, 正確に計算でき, その結果は, Fig. 3に示す様に, 実際の実験結果とも, 良く一致する⁴⁵。相平衡理論とシミュレーション技術の

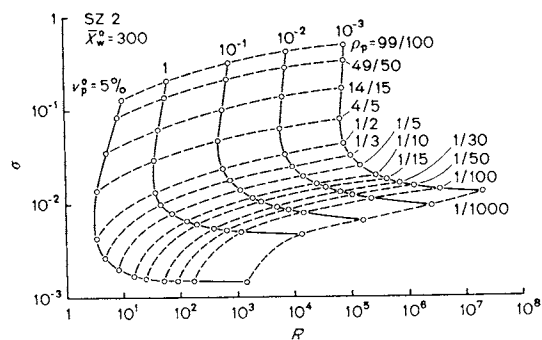


Fig. 2 Relations among initial "conc." of polymer v_p^0 , fraction size ρ , partition coefficient σ , and vol. ratio R of the polymer-lean phase to the polymer-rich phase for the first fractionation step. The original polymer, Schulz-Simm distr., $\bar{X}_w^0/\bar{X}_n^0 = 2$, $\bar{X}_w^0 = 300$; $p = 0$; ρ_p means the relative amount of polymer in a polymer-rich phase.

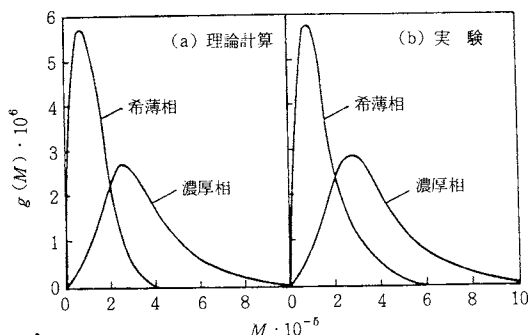


Fig. 3 $g_{(1)}(X)$ and $g_{(2)}(X)$ phase separated from quasi-binary solution consisting of polystyrene ($M_w = 2.39 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 2.7$, Schulz-Zimm distr.) in methylcyclohexane. $v_p^0 = 0.94\%$, $\rho_p = 0.52$. $p_1 = 0.7$ (Theoretical curve).

妥当性を, より厳密に, 検証するために, 分子量を異にする, 2種類のアニオン重合ポリ α -メチルスチレン(原試料のMWDの幅 $X_w^0/X_n^0 \approx 1$)を混合し, これをシクロヘキサン(CH)に溶解した溶液より, 沈澱分別及び溶解分別を実施した。得られた結果は, 妥当な $p_1 (=0.6)$ を採用した, 計算機実験($g_0(X)$ をpoisson分布の和として表現)と, 良く一致した(Fig. 4)¹²。沈澱分別の区分中の, 2つの成分高分子の重量比と, 積分重量分率 $I(M)$ の関係を調べると, やはり $p_1 = 0.6$ とおく計算曲線と実験は, 非常に良く一致した¹²。等重量の2つの成分(重合度 X_1 と X_2)を, 溶媒に溶解して, 2相平衡を実現させた場合, 分解能として,

$$R_p = \frac{X_1}{X_1 - X_2} \quad (13)$$

を定義する。Fig. 5に一定の R_p を与える X_1 と, v_p^0 の関係を示す⁴⁶。与えられた R_p に対し, X_2 が厳密に定まる。 v_p^0 一定では, 原試料の $X(X_1$ 及び $X_2)$ が増加すると, 分解能が下がる。 R_p の低下の程度は, 溶媒の性質(p_1)に, 大きく影響される(p_1 が小さい程, R_p の低下が著しい)⁴⁶。

式(6)の X の k' 及び p_j は, 高分子と溶媒の組合わせに対して, 一義的に決定される, 物質定数である。 p_1 が大きい程, σ , R ともに増加し, $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ のピークは鋭くなる^{11, 12, 38, 42, 47~49}。特に, $g_{(2)}(X)$ は p_1 に著しく影響される。逆に, 実験及び計算から求めた, $g_{(2)}(X)$ を比較すると, p_1 が決定できる(Fig. 6)⁴⁹。 p_1 は, その他の相平衡特性($v_{p(2)}$, R , SPFやSSF)の X_w/X_n と X_w の関係)からも決定できる(Table 1)⁴⁹。この様にして決定された p_1 の値は, 浸透圧, 臨界現象, 超遠心, 等より決定した文献値と, 良く一致した(PS/

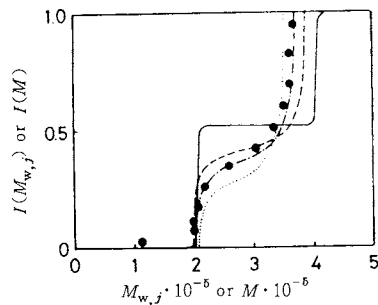


Fig. 4 Cumulative weight fraction $I(M_{w,j})$ -molecular weight relationship of the mixture M1 obtained by SPF: $\bullet$, experimental results; full line, "true" cumulative weight fraction $I(M)$; dotted line, theory ($p=0$); chain line, theory ($p=0.6$); broken line; theory ($p=1.2$).

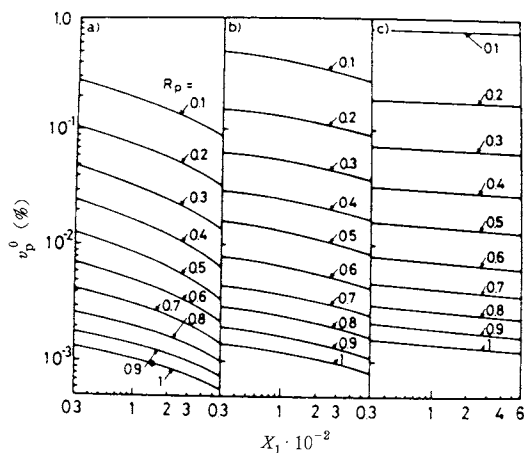


Fig. 5 Effect of concentration dependence parameter p on the resolving power R_p - X_1 relations: $W_1^0 = W_2^0 = 0.5$ (binary equal weight mixture); the fraction size, $\rho_p = \rho_s = 0.5$; a) $p=0$, b) $p=0.8$, and c) $p=1.6$.

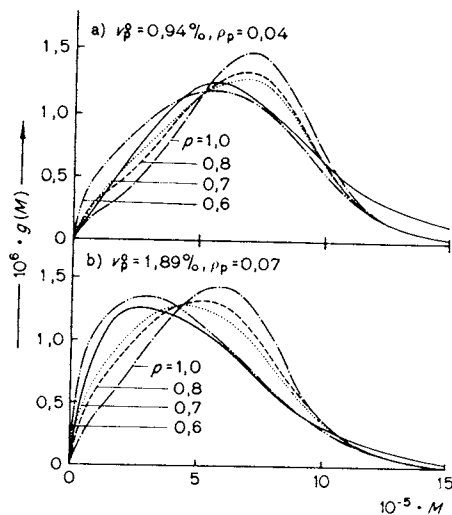


Fig. 6 Molecular weight distribution $g(M)$ of the first fractions obtained by the precipitation fractionation method from solutions of polystyrene in methylcyclohexane; full line: experiment; double chain line: computer simulation with parameter $p=0.6$; dotted line: comp. sim. with $p=0.7$; broken line: comp. sim. with $p=0.8$; chain line: comp. sim. with $p=1.0$; a) $v_p^0 = 0.94\%$, $\rho_p = 0.04$; b) $v_p^0 = 1.89\%$, $\rho_p = 0.07$

Table 1. Values of p evaluated by phase separation phenomena and by successive fractionation for the systems polystyrene (PS)/methylcyclohexane (MCH) and PS/cyclohexane (CH)

From ^{a)}	p	
	PS/MCH	PS/CH
MWD	0.6-0.7	ca. 0.6
$v_{p(2)}^0$	0.66 ± 0.10	0.56 ± 0.05
R	0.69 ± 0.10	0.58 ± 0.05
SPF	0.74 ± 0.10	—
SSF	0.72 ± 0.10	—

a) SPF, SSF: successive precipitational and successive solutional fractionations, resp. $v_{p(2)}^0$: volume fraction of polymer in polymer-rich phase. R : volume ratio of polymer-lean phase to polymer-rich phase.

CH系)¹¹⁾。実際の相分離過程における、 R や $v_{p(2)}^0$ の変化を、計算機実験と比較すると、 p_1 は、相分離温度 T や、高分子の分子量に無関係に、ほぼ一定とみなし得る¹¹⁾。

計算機シミュレーションから求めた、 $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ は、 v_p^0 の影響を受ける。 v_p^0 が小さくなるにつれて、MWDはシャープになる^{6,38,42,47,48)}。また、PS/MCH系で、実験的に求めた、 $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ と、理論は、定性的に一致する^{6,50,51)}。 ρ_p 及び $\rho_s (=1-\rho_p)$ ；希薄相の高分子と原試料高分子の重量比、SSFでは分別区分量は、それぞれ $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ に大きな影響を及ぼす。1968年に、濃厚相中の高分子の M_w/M_n は、 ρ_p を減少させるにつれて、かえって増加するという、当時の定説に反する計算結果を得た⁶⁾。Fig. 7は、実験的にも、それが正しいことを証明する⁴⁹⁾。 $g_{(2)}(X)$ のピークの高さは、 ρ_p の増加とともに、大きくなるが、 $g_{(1)}(X)$ では ρ_p を増すと小さくなる⁴⁹⁾。 $g_{(1)}(X)$ が最もシャープ($X_{w(1)}/X_{n(1)} \rightarrow 1$)になるのは $\rho_s \rightarrow 0$ の時であるが、 $g_{(2)}(X)$ では、 ρ_p を増すと、 $X_{w(2)}/X_{n(2)}$ は先ず減少し、次いで極小を通過後、増加する^{17,49)}。Fig. 8の破線は、 $p_1=0.7$, $k'=0$ 、実線は、 $p_1=0.7$, $k' \neq 0$ ($k_0=129$, $\theta=343\text{K}$)、とした場合の理論計算、丸印は、実験結果(PS/MCH)である。 k' を考慮すると、相平衡データを、更に良く説明できる^{15,17)}。 k_0 (式(7)参照)は、次の様に決定できる^{15,17)}。まず、実際の相平衡実験から、ある ρ_p 及び v_p^0 の組合せに対する、 σ と $1/X$ の関係を求め、その傾きから σ_{01} (式(10)参照)を決定する。一方、理論計算から、同一の ρ_p 及び v_p^0 の組合せに対する、 σ_{01} と k' の関係が求まり、実験的に求めた σ_{01} から k' が決まる。式(7)中の θ は、2.6で述べる方法等から、別途決定されるので、実験的に k' の温度依存性を調べ

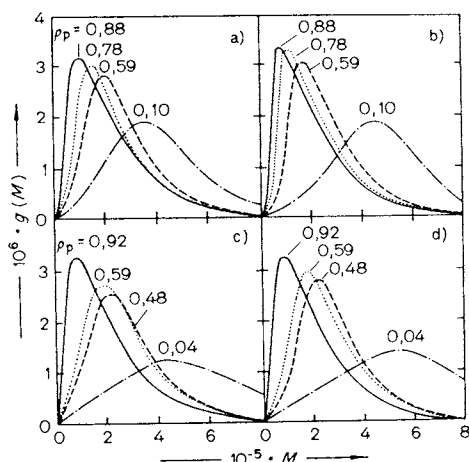


Fig. 7 Differential MWD curve $g(M)$ of the first fractions, precipitated from 0.47% (a) and b)) and 0.94% (c) and d)) solutions for different fraction size ρ_p ; a) and c): experiment for polystyrene in methylcyclohexane; b) and d): computer simulation with parameter $p=0.7$; ρ_p is indicated on curves

ると、 k_0 が定まる。PS/CH系では、 $k_0 = 108$ ($\theta = 307\text{ K}$)である¹⁷⁾。

2.3 溶解度分別

相平衡理論は、分子量の大きな成分程、高分子濃厚相に入る確率が高いことを示す。したがって、この性質を利用して、多成分高分子を、分子量に基づいて分別できる。これを、一般に、溶解度分別という。分別には2つの目的がある。1つは単分散高分子の調製（調製分別、Preparative Fractionation）であり、もう1つは原料高分子のMWDを解析するもの（解析分別、Analytical Fractionation）であり、これらに関して、数多くの研究例がある^{10, 18, 19, 24, 62~69)}。Fig. 9に代表的な溶解度分別法（SPFとSSF）を示す。SPFとSSFを利用して分取された、一種の分別区分のMWDの例を、Fig. 10に示す⁴⁹⁾。Fig. 10のa)とc)はPS/MCH系の実験結果（ $v_p^0 = 0.94\%$ ）、b)とd)は、これ等に対応する、計算機実験の結果（ $p_1 = 0.7$ ）である。SPFによって分取される区分は、低分子量成分をかなり含む。一方、SSFは、比較的低分子量成分の含有量の少ない区分を与える。Fig. 11に、PS/MCH系の、一連の分別区分の、 M_w/M_n と M_w の関係を示す⁴⁹⁾。 p_1 を変えた計算結果も含んでおり、実験との比較より、Table 1 (2.2参照)に示す様な p_1 の値が得られる。一連の分別過程における、2相中の高分子のMWDの標準偏差 σ' と、 M_w の変化の様子をFig. 12に示す⁴⁹⁾。図中の丸印は計算分別、四角は

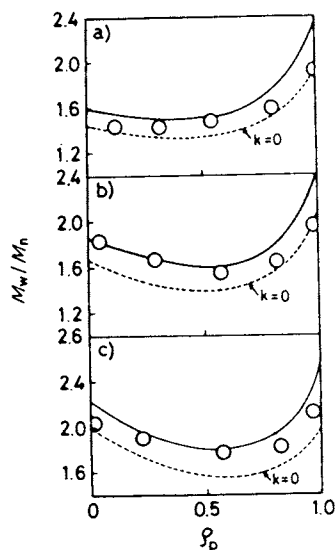


Fig. 8 Dependence of the ratio M_w/M_n of polymer in the polymer-rich phase on the relative amount of the polymer (i.e., the fraction size) ρ_p : open circle, experimental data points for PS/MCH system; full line, theoretical curve calculated under the same conditions as those in actual experiments (in this case, temperature dependence of k is taken into account); broken line, theoretical curve calculated by assuming $k=0$ under the same conditions as those in actual experiments, except for k .

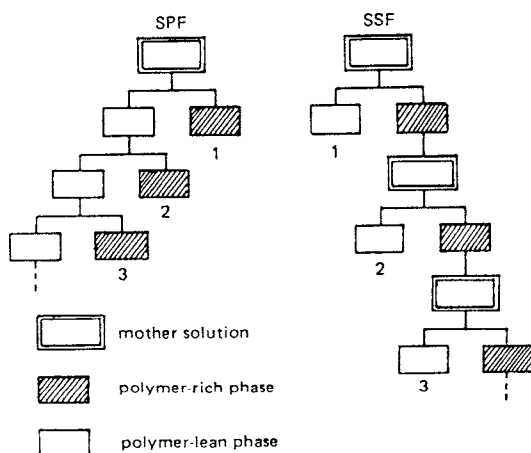


Fig. 9 Schematic representation of successive precipitational fractionation (SPF) and successive solutional fractionation (SSF): Number denotes fraction number.

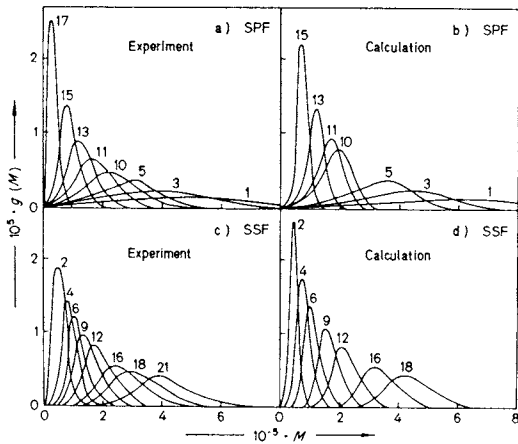


Fig. 10 Normalized molecular weight distribution curves of the fractions separated by a successive precipitatory fractionation (SPF) (run (a) and b)) and a successive solutional fractionation (SSF) (run (c) and d)) from a 0,94% solution; a) and c): experiments for polystyrene in methylcyclohexane; b) and d): theoretical calculations $p=0,7$, fraction sizes in SPF and SSF, resp., $\rho_p=1/18$ and $\rho_s=1/23$; numbers at curves denote fraction number

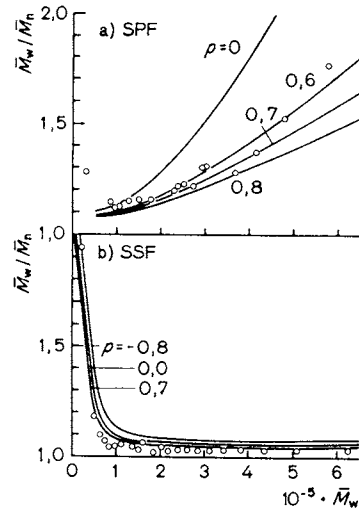


Fig. 11 Plot of $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ vs. $\bar{M}_w$ of the fractions obtained by a) successive precipitatory fractionation (SPF) and b) successive solutional fractionation (SSF) on the system polystyrene/methylcyclohexane; $\circ$; exptl. data; full line: theoretical curve, numbers on curves denote p ; initial polymer volume fraction $v_p^0=0,94\%$; total number of the fractions in a given run $n_t=18$ in SPF and $n_t=23$ in SSF

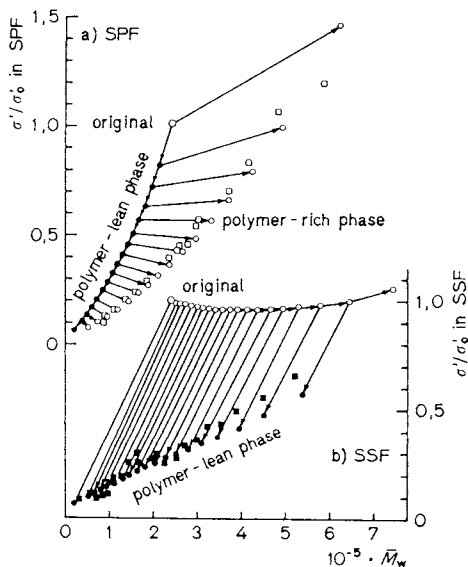


Fig. 12 Ratio of the standard deviations σ'/σ'_0 (where σ'_0 is σ' of the original polymer) in the polymer-rich phase ($\circ$) and the polymer-lean phase ($\bullet$) in a) successive precipitatory fractionation (SPF) and b) successive solutional fractionation (SSF), obtained by computer simulation with $p=0,7$ and $v_p^0=0,94\%$; $\square, \blacksquare$: exptl. data for polystyrene/methylcyclohexane

実験結果である。各分別段階における、母溶液中の高分子と、それより分離した2相中の高分子の、 σ' を矢印で結んでいる。SPFでは $\sigma'_{(1)}$ は分別が進むにつれて、急激に変化する。最初の数回の分別段階では、 $\sigma'_{(2)}$ は $\sigma'_{(1)}$ よりも大きい。SSFでは、母溶液の σ'_0 は、分別が進行するにつれて、極めて徐々に低下し、極小を通過後、増加する。SSFでは、 $\sigma'_{(1)}$ は、母溶液の σ'_0 よりはるかに小さい。また、SSFよりもSPFの方が v_p^0 依存性が大きい⁴⁸⁾。このことは全区分について言える。 σ' を採用すると(σ' の方が X_w/X_n よりもより合理的に分布幅を表現する)、SPFはSSFより明らかに劣る。SPFではある濃度において、区分のMWDの分布幅が最大となり、場合により、原試料のMWDより広いMWDを持つ区分が分別される。

相平衡理論を利用すると、 ρ_p (または ρ_s)の制御のし易さや、2相分離のし易さをも検討できる。分別する際、なるべく一定量の区分を分取することが、特に、解析分別の場合必要である。区分量を一定に保つ事は、(i) v_p^0 が大きく、(ii) p_1 が大きく、(iii) 原試料の分子量が大きく、(iv) その分布幅が狭い程、急激に困難になる^{60, 61)}。SSFよりもSPFの方が、より高精度の温度制御を必要とする。また、濃厚相と希薄相が、2つの大きな層に分離しなければ、現実の分別は不可能である。この目安として、2つの相の密度、いいかえると、両相中の高分子濃度の差 $v_{p(2)} - v_{p(1)}$ が好適であり、 $v_{p(2)} - v_{p(1)}$ が大きい程、分離し易くなる⁶¹⁾。SPFよりもSSFの方が分離し易い。また、 X_w^0 が大きく、 p_1 が大きい程、分離し易い。今まで述べてきたSSFは、溶媒によるコアセルベート抽出法であり、広く知られているSSFとは異なり、1953年までは、ほとんど注目されなかった。溶解度分別では、SPF法が広く用いられているが、たとえ全体の使用溶媒量が多くても、SSFとSPFを系統的に比較すると、前者の方が多くの点で優れている⁴⁹⁾。

SPFで $(i+1)$ 次区分の平均分子量が、 i 次区分のそれより大きい場合が起こる。これが逆転分別である。この逆転分別が何故起こるか、全く不明であった。一時、熱力学的平衡が実現しないためとして、考えられた時もある^{62, 63)}。その後、更に、詳細に逆転分別を計算機実験し、2相が熱力学的に平衡であっても、逆転分別が起こり得ることを示した⁶⁴⁾。原試料のMWDが、この現象に敏感に影響する。Schulz-Zimm分布を持つ高分子では、 ρ_p にかかわらず、 v_p^0 が大きい、比較的狭い v_p^0 の範囲で、逆転分別が起き易い。一方、Wesstau分布を持つ高分子では、 ρ_p が小さく、比較的広い v_p^0 の範囲で、逆転分別が起きる。計算機分別実験の結果は、藤崎と小林のポリアクリルニトリルのSPF実験結果をうまく説明でき

た⁶⁴⁾。SSFでは、2相が平衡である限り、逆転分別は起きない⁶⁴⁾。

計算機分別実験データを利用して、原試料のMWDを解析することができる。Spencer積分法は、低、高分子量域を過小評価する傾向があるが、岡本の改良法は広い分子量域にわたって、有効である⁶⁶⁾。SPFとSSFで得た区分の平均分子量と区分量を利用して、原試料のMWDを評価するSchulz法の代わりに、分別区分の分布を、3角形で近似する方法(上出法)を提案した^{5, 38, 42, 66)}。SSFと上出法の組合せが一番精度が高い。

上出らは、大型分別装置(分別槽が20 l)を作製し、SSFを利用して、PS、ポリエチレン(PE)、2及び3酢酸セルロースの単分散高分子の調整を行なった。単一溶媒系を利用する限り、大規模分別実験の結果は、計算機実験のそれと、定量的に一致することが確認された¹⁶⁾。

2.4 臨界共溶点

臨界共溶点(CSP)を与える理論は、最初に、Flory¹⁾によって導かれ、Stockmayer⁶⁷⁾がそれを多分散系へ拡張したが、彼等は、 χ の濃度依存性を、考慮していない。最近、上出、松田³⁵⁾は、 χ の濃度及び分子量依存性を考慮したCSP理論式を導出した。一般に、擬2成分系のスピノーダル曲線は、式(14)で与えられ²⁾、

$$|\Delta G'| \equiv \begin{vmatrix} \overline{\Delta G}'_{11} & \overline{\Delta G}'_{12} & \cdots & \overline{\Delta G}'_{1m} \\ \overline{\Delta G}'_{21} & \overline{\Delta G}'_{22} & \cdots & \overline{\Delta G}'_{2m} \\ \vdots & & & \\ \overline{\Delta G}'_{m1} & \overline{\Delta G}'_{m2} & \cdots & \overline{\Delta G}'_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

この式と式(15)(中立平衡条件)、

$$|G''| \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial |\Delta G'|}{\partial v_1} & \frac{\partial |\Delta G'|}{\partial v_2} & \cdots & \frac{\partial |\Delta G'|}{\partial v_m} \\ \overline{\Delta G}'_{21} & \overline{\Delta G}'_{22} & \cdots & \overline{\Delta G}'_{2m} \\ \vdots & & & \\ \overline{\Delta G}'_{m1} & \overline{\Delta G}'_{m2} & \cdots & \overline{\Delta G}'_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

を組み合わせるとCSPが求まる²⁾。ここで、 $\Delta G'$ は、単位体積あたりのギブスの自由エネルギーであり、次式で与えられる。

$$\Delta G' = v_0 \left(\frac{\Delta \mu_0}{V_0} \right) + \sum_{i=1}^m v_i \left(\frac{\Delta \mu_i}{X_i V_0} \right) \quad (16)$$

また、 $\Delta G'_{ij}$ は、式(17)で定義される。

$$\overline{\Delta G}'_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G'}{\partial v_i \partial v_j} \right)_{T, p} \quad (i, j = 1, \cdots, m) \quad (17)$$

式(8)及び(9)を、式(16)に代入すると、式(18)が求まり、

$$\Delta G' = \frac{\bar{R}T}{V_0} \left\{ (1-v_p) \ln(1-v_p) + \sum_{i=1}^n \frac{v_i \ln v_i}{X_i} \right. \\ \left. + \chi_{00} \left\{ 1 + \frac{k'}{X_n} (1 + X_n - X_w) \right\} \right. \\ \left. \times \left\{ 1 + \sum_{j=1}^n \frac{p_j}{j+1} \left(\sum_{q=0}^j v_p^q \right) \right\} v_p (1-v_p) \right\} \quad (18)$$

式(17)及び(18)を、式(14)及び(15)に代入すると、最終的に式(19)及び(20)を得る。

$$\frac{1}{X_w v_p} + \frac{1}{1-v_p} - \chi_{00} \left\{ 1 + k' \left(1 + \frac{1}{X_n} - \frac{X_w}{X_n} \right) \right\} \\ \times \left\{ 2 + \sum_{j=1}^n p_j (j+2) v_p^j \right\} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{1}{(1-v_p)^2} - \frac{X_z}{(X_w v_p)^2} - \chi_{00} \left\{ 1 + k' \left(1 + \frac{1}{X_n} - \frac{X_w}{X_n} \right) \right\} \\ \times \left\{ \sum_{j=1}^n p_j j (j+2) v_p^{j-1} \right\} = 0 \quad (20)$$

ここで X_z は X_i の z -平均である。原試料高分子の X_n , X_w , X_z 及び k' , p_j ($j=1, \dots, n$) を与えると、CSP における v_p^0 及び χ_{00} (すなわち v_p^c 及び χ_{00}^c) が求まる³⁵⁾。理論計算から、 X_w^0 の増加に伴い、 v_p^c は単調減少し、臨界温度 T_c ($\equiv b' / (\chi_{00}^c - a')$; a' 及び b' は定数) は単調増加することがわかるが、 X_w^0 / X_n^0 が変化しても v_p^c 及び T_c はほとんど変化しない。また、 p_1 及び p_2 が増加すると、 v_p^c 及び T_c ともに増加する³⁵⁾。

2.5 曇り点曲線と曇り粒子

相平衡理論を基礎として、擬2成分系溶液のCPCを、直接計算できる³⁵⁾。すなわち v_p^0 が v_p^c 以下 ($v_p^0 < v_p^c$) の場合、曇り点(CP)では、 $R \rightarrow \infty$ となり、希薄相及び濃厚相の X_i -mer の体積分率 $v_{X_i(1)}^0$ 及び $v_{X_i(2)}^0$ は、それぞれ次のようになる^{2,35)}。

$$v_{X_i(1)}^0 = v_{X_i}^0 \quad (21)$$

$$v_{X_i(2)}^0 = v_{X_i}^0 \exp(\sigma^0 X_i) \quad (22)$$

ここで、 $v_{X_i}^0$ は、調製溶液における X_i -mer の体積分率 ($v_p^0 = \sum_i v_{X_i}^0$)、 σ^0 はCPにおける σ である。 $v_p^0 > v_p^c$ の場合は、 $R \rightarrow 0$ であり、 $v_{X_i(1)}^0$ 及び $v_{X_i(2)}^0$ は、次式の様になる。

$$v_{X_i(1)}^0 = v_{X_i}^0 \exp(-\sigma^0 X_i) \quad (23)$$

$$v_{X_i(2)}^0 = v_{X_i}^0 \quad (24)$$

上式を利用して、CPCを計算できる³⁵⁾。 X_w^0 が大きくなると、CPCは高温側へシフトする(Fig. 13)。低濃度領域では、 X_w^0 / X_n^0 の影響が大きく、CPCのピーク(曇り限界点; TCP)は、 X_w^0 / X_n^0 の増加に伴い、低濃度側へ移る。また、CPCは、 p_1 及び p_2 の影響を強く受ける。 p_1 の増加に伴い、曇り限界温度 T^{TCP} は、急激に上昇する。上出、松田ら³⁵⁾ は、実験的に求めた、 ρ_p と T の関係及びCPCと、計算機実験を利用すると、 a' , b' 及び p_1 , p_2 を一義的に決定できる事を示し、PS/CH系に対して、 $a' = -0.02424$, $b' = 158.79$, $p_1 = 0.648$, $p_2 = 0.200$ という結果を得た。Table 2 に、PS/CH系の a' , b' , p_1 , p_2 の決定例を示す^{35, 68-72)}。浸透圧、光散乱法より求めた、 χ の濃度依存性と、相平衡の結果はほぼ

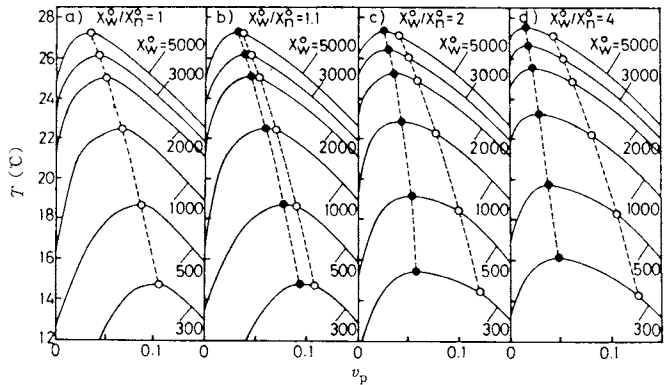


Fig. 13 Effect of weight-average molar volume ratio X_w^0 of the polymer in a single solvent on cloud point curve ($p_1=0.5$, $p_2=0$, and $k_0=0$): $X_w^0/X_n^0=1$ (a), 1.1 (b), 2 (c), and 4 (d); ○, critical point; ●, precipitation threshold point; number on curve denotes X_w^0 .

Table 2. Parameters a' , b' , p_1 and p_2 for a polystyrene-cyclohexane system ($T=299$ K)

Author(s)	a'	b'	p_1	p_2	References
Krigbaum, Geymer (1959)	0.2496	76.67	0.630 ₄	0.480 ₈	68
Scholte (1970)	0.2631	74.31	0.534 ₄	0.430 ₄	70
Koningsveld <i>et al.</i> (1970)	0.2035	90.50	0.610 ₆	0.920 ₇	69
Koningsveld <i>et al.</i> (1971)	0.2211	85.313	0.622 ₂	0.289 ₁	71
Kuwahara <i>et al.</i> (1973)	0.2798	67.50	0.607 ₃	0.512 ₁	72
Kamide <i>et al.</i> (1984)	-0.0242 ₄	158.79	0.643	0.200	35

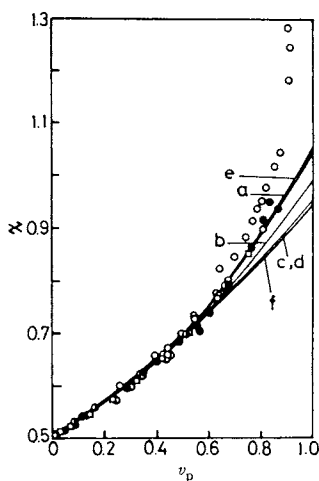


Fig. 14 The concentration dependence of the χ parameter for a polystyrene/cyclohexane system: $\circ$, osmotic pressure by Krigbaum-Geymer; $\bullet$, isothermal distillation by Krigbaum-Geymer; $\bullet$, vapor pressure by Krigbaum-Geymer; $\square$, ultracentrifuge by Scholte; lines a-f are calculated using p_1 and p_2 , obtained by experiments; a, Krigbaum-Geymer; b, Scholte; c, Koningsveld *et al.* (1970); d, Koningsveld *et al.* (1971); e, Kuwahara *et al.*; f, Kamide *et al.*

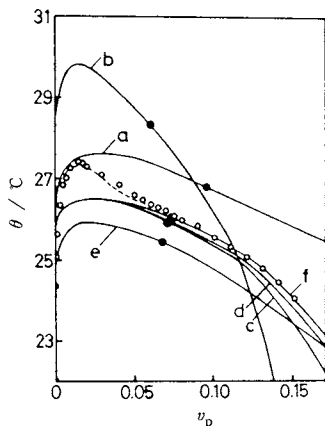


Fig. 15 Cloud point curve of polystyrene ($X_w^0 = 2117$, $X_w^0/X_n^0 = 2.8$) in cyclohexane: $\circ$, experimental data; Full line, theoretical curve calculated using the values of a' , b' , p_1 and p_2 summarized in Table 1. Lines a-f have the same meaning as those in Fig. 14; broken line, theoretical curve calculated using $p_1 = 0.643$, $p_2 = 0.200$, $\theta = 307$ and $k_0 = 108$.

一致する (Fig. 14)。しかし、わずかな χ の濃度依存性の違いが CPC を大幅に変化させる (Fig. 15)³⁶⁾。Fig. 15 の白丸は、PS/CH 系の CPC であり、破線は分子量依存性 ($k_0 = 108$, $\theta = 307$)¹⁷⁾ を考慮して計算した CPC である。 χ に濃度及び分子量依存性を考慮すると、計算と実験は良く一致する³⁶⁾。

CP で相分離する濃厚相 ($v_p^0 > v_p^c$ では希薄相) は粒子と見なすことができ、これを曇り粒子と呼ぶ⁷⁸⁾。CPC の計算を利用して、曇り粒子の性質を解明することができる。 $v_p^0 < v_p^c$ の場合に $v_p^0 \rightarrow v_p^c$ で得られる $v_p^{(2)}$ を $v_p^{(1)}$ とし、 $v_p^0 > v_p^c$ の場合に $v_p^0 \rightarrow v_p^c$ で得られる $v_p^{(1)}$ を $v_p^{(2)}$ とすると、CSP において、 $v_p^{(2)}$ から $v_p^{(1)}$ へと、曇り粒子の濃度は大きくジャンプする⁷⁸⁾。また、曇り粒子中の高分子の MWD は、 v_p^0 の増加に伴い、低重合度成分が多くなり、 $v_p^0 = v_p^c$ では $g_0(X)$ と一致する。上出、真鍋⁷⁴⁾によって観察された、糸または膜形成機構が発生する 1 次粒子と、曇り粒子は、密接な関係を持つ。

2.6 Flory 温度及びエントロピー・パラメータの決定

式 (19) 及び (20) で与えられる、臨界条件式を用いて、CSP の実験データ (v_p^c 及び T_c ; $v_p^c(\text{exp})$ 及び $T_c(\text{exp})$) から、Flory 温度及びエントロピー・パラメータ ϕ を決定することができる⁷⁶⁾。従来、 θ 及び ϕ は、(i) θ は $A_2 = 0$ となる温度、 ϕ は A_2 の温度依存性、

$$\phi = \left(\frac{V_0}{v} \right) \theta \left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right)_\theta \quad (25)$$

($\bar{v}$ は高分子の比容) から求めるか、(ii) $T_c(\text{exp})$ に Shultz-Flory 法 (SF 法) を適用して、 θ 及び ϕ を求める、等の方法で決定されてきた^{1,2)}。上述の 2 つの方法で求めた、 θ 及び ϕ を比較すると、 θ はかなり良く一致するが、SF 法で求めた ϕ は、 A_2 から求めた ϕ よりもかなり大きくなる⁷⁶⁾。Stockmayer⁶⁷⁾ は、SF 法では高分子の多分子性を考慮していないことに原因があるとしたが、上出、松田⁷⁶⁾によれば、主な原因は、 χ の濃度依存性を考慮していないことにある。Koningsveld ら^{69,71)} は、 χ に濃度依存性を考慮した理論を用いて、 θ 及び ϕ を求める方法 (KKS 法) を提案したが、(i) 彼らの方法では v_p^c の理論値 ($v_p^c(\text{cal})$) を求めることができない、(ii) χ パラメータの温度依存性の形を仮定してしまう、(iii) χ の濃度依存性が、同時に決定されてしまうので、他の種々の方法 (Fig. 1, Table 2 参照) で決定された、 p_1 , p_2 が使えない、等の欠点がある。そこで、上出、松田⁷⁶⁾は、 χ の濃度依存性、 $T_c(\text{exp})$ (及び X_w^0 と X_2^0) を与えると、 θ 及び ϕ が決定できる方法を提案した (KM 法)。KM 法では、 $v_p^c(\text{cal})$ が、 θ , ϕ 決定とは独立に、計算できる。しかも、 $v_p^c(\text{exp})$ と $v_p^c(\text{cal})$ が一致する様に、

理論計算すると、 p_1 及び p_2 を決定することもできる。
 χ_{00}^c は、 T_c 、 θ 、 ϕ と次の様な関係にある⁷⁵⁾。

$$\chi_{00}^c = \left(\frac{1}{2} - \phi\right) + \frac{\theta\phi}{T_c} \quad (26)$$

χ の濃度依存性を与えてやると、式(19)及び(20)から χ_{00}^c が求まり、 $T_c(\text{exp})$ を式(26)に代入すると、 θ 、 ϕ が求まる。 $p_j=0$ 、 $X_z=X_w$ とすると、式(26)は、良く知られる Shultz-Flory の式¹⁾ になる。

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta\phi} \left(\frac{1}{X_w^{1/2}} + \frac{1}{2X_w} \right) + \frac{1}{\theta} \quad (27)$$

式(8) ($k'=0$ とする) で与えられる $\Delta\mu_0$ を、 c で書き換えると、式(28)を得る³⁶⁾。

$$\Delta\mu_0 = -RT_c V_0 \left\{ -\frac{1}{M_n} + \frac{\bar{v}^2}{V_0} \left(\frac{1}{2} - \chi_0 \right) c + \sum_{i=1}^n \frac{\bar{v}^{i+2}}{V_0} \left(\frac{1}{i+2} - \chi_0 p_i \right) c^{i+1} \right\} \quad (28)$$

式(28)と式(2)を比較すると、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 $\dots$ は、

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{V_0} \left(\frac{1}{2} - \chi_0 \right) \quad (29)$$

及び、

$$A_{i+2} = \frac{\bar{v}^{i+2}}{V_0} \left(\frac{1}{i+1} - \chi_0 p_i \right) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (30)$$

となる。仮に $T=\theta$ で、 $A_2=A_3=A_4=\dots=0$ であると仮定すると、

$$\chi_0 = \frac{1}{2},$$

$$p_1 = \frac{2}{3}, \quad p_2 = \frac{2}{4}, \quad p_3 = \frac{2}{5}, \quad \dots, \quad p_n = \frac{2}{n+2} \quad (31)$$

を得る。これらは、理論的に予想される、 χ_0 及び p_j ($j=1, \dots, n$) である³⁶⁾。

PS/CH系で決定された代表的な p_1 、 p_2 (Table 2 参照) を用いて計算しても、 $v_p^c(\text{cal})$ と $v_p^c(\text{exp})$ の一致が不充分なので、 $v_p^c(\text{cal})$ と $v_p^c(\text{exp})$ が一致する様に、 p_1 及び p_2 を決定した³⁶⁾。 p_2 まで考慮すれば、 $v_p^c(\text{exp})$ との一致は十分である。様々な方法で求めた、 θ 及び ϕ を Table 3 に示す。KM法で求めた ϕ は、 A_2 から求めた ϕ と良く一致する。SF法では $p_1=p_2=0$ であるため、 $v_p^c(\text{cal})$ が過小評価され、その結果、 ϕ が大きくなる⁷⁶⁾。上出らは、数多くの PS 及び PE 溶液の臨界点データ (文献値) より、 p_1 、 p_2 、 θ 、 ϕ をそれぞれの系について決定した³⁶⁾。KM法で決定された、PS 溶液の、 p_1 の値の平均は、 0.638 ± 0.035 ³⁶⁾ となる。この値は、式(31)で予測した理論値 $2/3$ に、非常に近い。

3. 擬3成分系溶液

3.1 化学ポテンシャル

溶媒 1-2、溶媒 1-高分子及び溶媒 2-高分子間の熱力学的相互作用因子 χ_{12} 、 χ_{13} 及び χ_{23} は、現象論的に、 v_p のべき展開として、表わすことができる³³⁾。

Table 3. Flory θ temperature and entropy parameter ϕ of the upper solution critical point for the polystyrene-cyclohexane system

Method	Concentration dependence of χ		θ/K	ψ
	p_1	p_2		
Shultz-Flory (eq 20')	0	0	306.2 (306.2, ^a 307.0, ^b 307.2, ^c 306.4 ^d)	0.75 (0.78, ^a 0.79, ^b 1.056 ^c)
Critical point	Stockmayer (eq 20)	0	0	306.5
	Koningsveld <i>et al.</i> (eq 3, 4)	0.623 ^o	0.308 ^o	305.2
		0.623 ^e	0.290 ^e	305.6
	Kamide-Matsuda: Phase separation (eq 14-16)	0.6 ⁿ	0 ⁿ	306.4
		0.643 ^f	0.200 ^f	306.6
		0.623 ^e	0.290 ^e	305.6
		0.642 ^p	0.190 ^p	305.1
Second virial coefficient	Membrane osmometry	—	—	307.6 ^g
	Light scattering	—	—	307.6 ^h
		—	—	308.4 ⁱ
		—	—	307.0 ^j
		—	—	307.4 ⁱ

^a ref 68; ^b ref 77; ^c ref 1; ^d ref 68; ^e ref 71; ^f ref 35; ^g ref 76; ^h ref 68; ⁱ ref 78; ^j ref 79; ^k calculated using $\theta(\partial A_2/\partial T)_\theta$ data in ref 79; ^l ref 80; ^m calculated using $\theta(\partial A_2/\partial T)_\theta$ data in ref 80; ⁿ ref 49; ^o ref 69; ^p ref 75

$$\chi_{12} = \chi_{12}^0 \left(1 + \sum_{s=1}^{n_s} p_{12,s} v_p^s \right) \quad (32)$$

$$\chi_{13} = \chi_{13}^0 \left(1 + \sum_{q=1}^{n_q} p_{13,q} v_p^q \right) \quad (33)$$

$$\chi_{23} = \chi_{23}^0 \left(1 + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} v_p^r \right) \quad (34)$$

χ_{12}^0 , χ_{13}^0 及び χ_{23}^0 は、分子量に独立で、温度のみに依存するパラメータ、 $p_{12,s}$, $p_{13,q}$ 及び $p_{23,r}$ ($s=1, \dots, n_s$; $q=1, \dots, n_q$; $r=1, \dots, n_r$) は、濃度依存性の程度を示すパラメータで、温度、重合度に独立である。溶媒 1 (通常、良溶媒) と溶媒 2 (通常、非溶媒) のモル体積が等しく、高分子、溶媒 1 及び 2 の体積加成性が成立すると仮定すると、溶媒 1, 2 及び高分子 X -mer の化学ポテンシャル $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$, 及び $\Delta\mu_X$ は、それぞれ式(35)–(37)で与えられる^{30~33)}。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 = & \tilde{RT} \left[\ln v_1 + \left(1 - \frac{1}{X_n} \right) v_p \right. \\ & + \chi_{12}^0 \{ v_2 (1 - v_1) + \sum_{s=1}^{n_s} p_{12,s} v_2 v_p^s \{ 1 - (s+1) v_1 \} \} \\ & + \chi_{13}^0 v_p (1 - v_1) \{ 1 + \sum_{q=1}^{n_q} p_{13,q} v_p^q \} \\ & - \chi_{23}^0 v_2 v_p \{ 1 + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} \left(\frac{r}{r+1} \right) \frac{v_p^r}{(1-v_2)^{r+1}} \\ & \times \left. \left\{ \sum_{l=0}^r (1-v_2)^l \right\} \right] \quad (35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 = & \tilde{RT} \left[\ln v_2 + \left(1 - \frac{1}{X_n} \right) v_p \right. \\ & + \chi_{12}^0 \{ v_1 (1 - v_2) + \sum_{s=1}^{n_s} p_{12,s} v_1 v_p^s \{ 1 - (s+1) v_2 \} \} \\ & + \chi_{23}^0 v_p (1 - v_2) \{ 1 + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} v_p^r \} \\ & + \chi_{13}^0 v_1 v_p \{ 1 + \sum_{q=1}^{n_q} p_{13,q} \left(\frac{q}{q+1} \right) \frac{v_p^q}{(1-v_1)^{q+1}} \\ & \times \left. \left\{ \sum_{l=0}^q (1-v_1)^l \right\} \right] \quad (36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_X = & \tilde{RT} \left[\ln v_X - (X-1) + X \left(1 - \frac{1}{X_n} \right) v_p \right. \\ & - X \chi_{12}^0 v_1 v_2 \{ 1 - \sum_{s=1}^{n_s} p_{12,s} s v_p^{s-1} \left(1 - \frac{s+1}{s} v_p \right) \} \\ & + X \chi_{13}^0 v_1 \{ 1 - v_p \left(1 + \sum_{q=1}^{n_q} p_{13,q} q v_p^q \right) \\ & + \sum_{q=1}^{n_q} p_{13,q} \left(1 - \left(\frac{q}{q+1} \right) \frac{v_p}{1-v_1} \right) \sum_{l=0}^q (1-v_1)^l \} \\ & + X \chi_{23}^0 v_2 \{ 1 - v_p \left(1 + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} r v_p^r \right) \\ & + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} \left(1 - \left(\frac{r}{r+1} \right) \frac{v_p}{1-v_2} \right) \sum_{l=0}^r (1-v_2)^l \} \quad (37) \end{aligned}$$

ここで、 v_1 及び v_2 は、溶媒 1 及び 2 の体積分率である。 $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$, $\Delta\mu_X$ は、もちろん Gibbs-Duhem の関係を満足する。

3.2 2 相平衡特性

擬 2 成分系と同様に、化学ポテンシャルに、Gibbs の相平衡条件を適用すると、すべての相分離パラメータが計算できる。1. で述べた様に、単純な 3 成分系について、数多くの研究者が、理論計算を試みたが、それらは数多くの仮定を含む。例えば、(i) 2 成分溶媒を単一溶媒と近似する (Flory²³⁾, Scott^{24, 26)}, (ii) 高分子の分子量を無限大と近似する (Scott^{24, 26)}, 中垣と砂田²⁷⁾, (iii) χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} の間に、 $\chi_{12} = \chi_{13}$ 及び $\chi_{23} = 0$ の関係が成立する (Tompa²⁶⁾, 中垣と砂田²⁷⁾, (iv) 高分子希薄相には高分子は含まれていない (Krigbaum と Carpenter²⁸⁾, Suh と Liou²⁹⁾, 等である。従来、3 成分系でも、正確な計算機実験が行なわれていなかったが、1984 年に、上出ら^{30~32)} は、より複雑な、擬 3 成分系の理論計算に成功した ($p_{12,s} = p_{13,q} = p_{23,r} = 0$)。更に、3 つの χ (χ_{12} , χ_{13} , χ_{23}) の濃度依存性を考慮 (式(32)–(34) 参照) した計算法を確立した (文献 33)。擬 3 成分系では、最初、高分子 V_3^0 ml (密度を 1 g/cm^3 と仮定する) を、溶媒 V_1^0 ml に溶解する。この時の v_p を出発濃度 v_p^0 ($\equiv V_3^0 / (V_1^0 + V_3^0)$) と呼ぶ。出発溶液に、非溶媒 V_2 ml を添加して、所定の ρ_p (あるいは ρ_s) の高分子を分離する。この時の v_p を初濃度 v_p^0 ($\equiv V_3^0 / (V_1^0 + V_2 + V_3^0)$) とする。あらかじめ与える、相平衡条件として、(i) $g_0(X)$, (ii) V_3^0 , (iii) V_1^0 , (iv) ρ_p ($= 1 - \rho_s$), (v) χ_{12}^0 , χ_{13}^0 , χ_{23}^0 及び (vi) $p_{12,s}$, $p_{13,q}$, $p_{23,r}$ の 6 つがある。擬 2 成分系と異なり、 v_p^0 を初期条件として使用しない。しかし、 v_p^0 を変化させて、 v_p^0 を一定に保つ計算も可能である。 $v_p^0 = \text{一定}$ で、 $\rho_p = 1.0$ (濃厚相中にすべての高分子を分離する) 場合には、次の関係式が成り立つ³¹⁾。

$$\begin{aligned} \ln (1 - v_{p(2)}^*) + v_{p(2)} \left(1 - \frac{1}{X_n} \right) \\ + \chi_{23}^0 (v_{p(2)}^*)^2 + \sum_{r=1}^{n_r} p_{23,r} v_{p(2)}^* v_{p(2)}^{r+2} = 0 \quad (38) \end{aligned}$$

$$R^* = v_{p(2)}^* / v_p^0 - 1 \quad (39)$$

ここで、 $v_{p(2)}^*$ 及び R^* は、それぞれ $\rho_p = 1.0$ の時の $v_{p(2)}$ 及び R である。

擬 3 成分系溶液では、溶媒、非溶媒の選択 (3 つの χ の値) が重要である。Fig. 16 に、相分離可能な、3 つの χ の関係を示す³⁰⁾。 $\chi_{23} < 0.65$ では 2 相分離しない。また、 ρ_p が大きい程、 χ_{23} の値を大きくする必要がある。 $0.65 < \chi_{23} < 1.2$ の範囲では、 $X_{w(2)} / X_{n(2)}$ 及び $\sigma'_{(2)}$ は、ほとんど χ_{23} で決定され、 χ_{23} の小さい非溶媒を使用する程、分布幅が狭くなる (Fig. 17)。Fig. 18 及び Fig. 19

に共存曲線に及ぼす χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} 及び $p_{12,1}$, $p_{13,1}$, $p_{23,1}$ の影響を示す^{30,33)}。 $v_{p(1)} \approx 0$ であるので、高分子希薄相側の共存曲線は、高分子-溶媒 1 軸にはば平行である。また χ_{13} が大きい場合を除くと、2 相を結ぶ tie-line は高分子-溶媒 2 軸に平行であり、両相中の溶媒 1 の体積分率は、 ρ_p にかかわらず、近似的に等しい。 χ_{12} の増加及び χ_{13} , χ_{23} の減少は、溶媒 2 の増加を引き起こし、共存曲線を、 v_2 が大きい領域へと移動させる (Fig. 18)³⁰⁾。

$p_{12,1}$ の減少も同様に、溶媒 2 を増加させるが、 $v_{p(2)}$ はほとんど一定である (正確には、 $p_{12,1} = -0.2$ で極大になる) (Fig. 19)³³⁾。 $p_{12,1}$ とは対照的に、 $p_{13,1}$ 及び $p_{23,1}$ が増加しても、共存曲線の位置は、ほとんど変化しないが、 $\rho_p = 1/100$ と $\rho_p = 9/10$ の tie-line が近づき、 $\rho_p = 1/100$ の時の $v_{p(2)}$ も、0.2 程高くなる³³⁾。また、 χ_{12} 及び χ_{23} が小さく、 χ_{13} が大きい程 (言い換えると、溶媒 1 と 2 の相溶性が良く、溶媒 1 の溶解力が弱く、溶媒 2 の沈澱力が

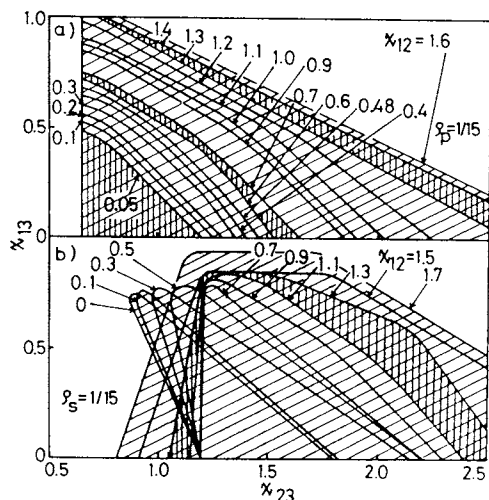


Fig. 16 Allowable combination of three χ parameters, χ_{12} , χ_{13} , and χ_{23} for given conditions: the original polymer, $X_w^0 = 300$, $X_w^0/X_n^0 = 2.0$, $v_p^s = 0.01$; $\rho_p = 1/15$ in a) $\rho_p = 1/15$ in b); shadowed area denotes allowed area.

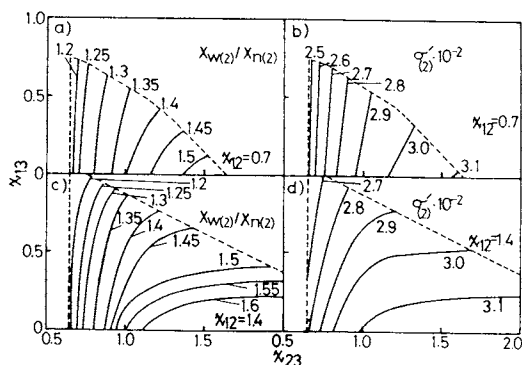


Fig. 17 Correlation between χ_{13} and χ_{23} yielding constant $X_{w(2)}/W_{n(2)}$ or the standard deviation $\sigma'_{(2)}$ in the polymer-rich phase at a given χ_{12} (0.7 in a) and b), 1.4 in c) and d)). The original polymer, Schulz-Zimm distr., $X_w^0 = 300$, $X_w^0/X_n^0 = 2.0$, $\sigma'_0 = 212.2$; $\rho_p = 1/15$, $v_p^s = 0.01$.

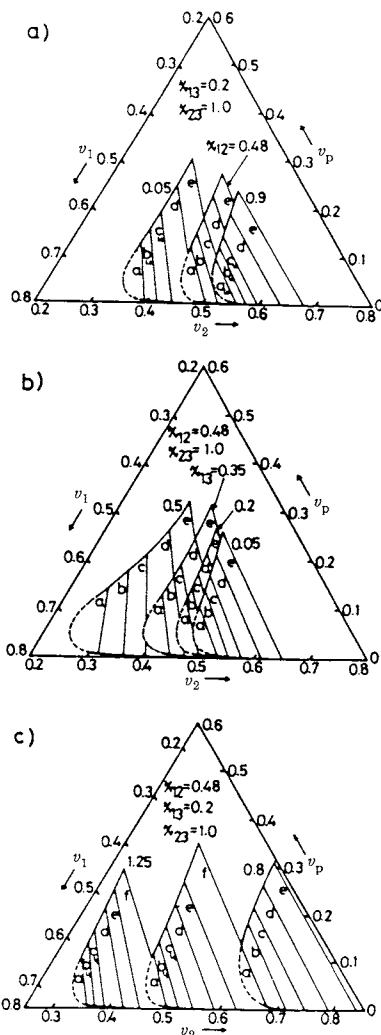


Fig. 18 Effects of χ_{12} , χ_{13} , and χ_{23} parameters on the phase diagram of a quasi-ternary system of the polymer (Schulz-Zimm distr., $X_w^0 = 300$, $X_w^0/X_n^0 = 2.0$) dissolved in binary mixture: $v_p^s = 0.01$; a) $\chi_{13} = 0.2$, $\chi_{23} = 1.0$; b) $\chi_{12} = 0.48$, $\chi_{23} = 1.0$; c) $\chi_{12} = 0.48$, $\chi_{13} = 0.2$, $\chi_{23} = 1.0$; a, $\rho_p = 1/15$; b, $\rho_p = 3/10$; c, $\rho_p = 1/2$; d, $\rho_p = 7/10$; e, $\rho_p = 4/5$; f, $\rho_p = 14/15$.

弱い程), また, $p_{12,1}$ が -0.2 に近く, $p_{13,1}$ 及び $p_{23,1}$ が大きい程, $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ が鋭くなる。 $p_{12,1}$ 及び $p_{23,1}$ が変化すると, 分布幅は大きく変化し, 特に, $p_{23,1}$ に対して敏感である。 χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} の組合せをどの様に変えても, 擬3成分系は, $p_1=0$ の擬2成分系よりも, 分布がシャープにはならないが, $p_{13,1}=0.6$ 及び $p_{23,1}=0.05$ の場合には, $p_1=0.6$ の擬2成分系と一致する程,

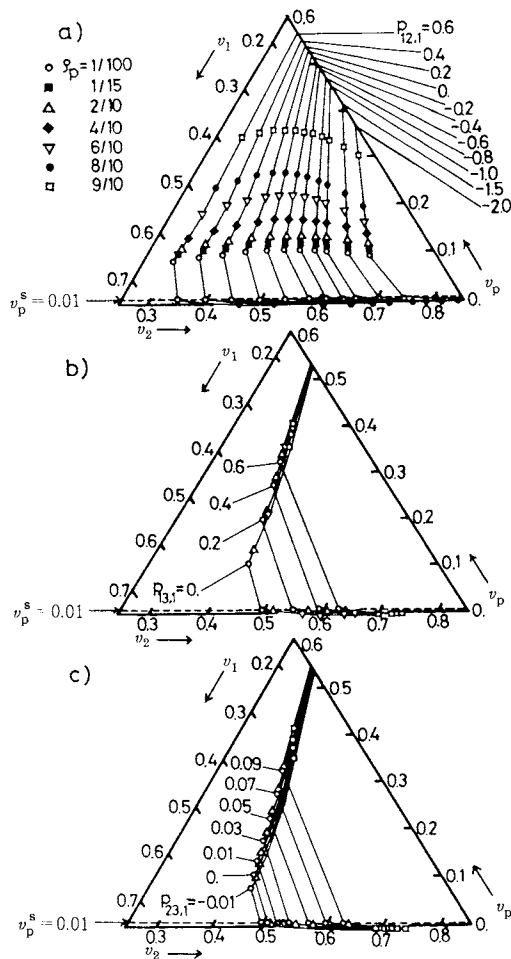


Fig. 19 Effects of the concentration dependent parameters $p_{12,1}$, $p_{13,1}$ and $p_{23,1}$ on the coexisting curves and their tie lines for quasi-ternary system consisting of multi-component polymer (Schulz-Zimm (SZ) distribution, $X_w^0=300$, $X_w^0/X_n^0=2.0$) in solvents 1 and 2: The starting concentration $v_p^s=0.01$; a) $p_{13,1}=p_{23,1}=0$, b) $p_{12,1}=p_{23,1}=0$, c) $p_{12,1}=p_{13,1}$; $\circ$, $\rho_p=1/100$; $\blacksquare$, $\rho_p=1/15$; $\triangle$, $\rho_p=2/10$; $\blacklozenge$, $\rho_p=4/10$; ∇ , $\rho_p=6/10$; $\bullet$, $\rho_p=8/10$; $\square$, $\rho_p=9/10$; $\chi_{12}^0=0.5$, $\chi_{13}^0=0.2$, $\chi_{23}^0=1.0$.

分布がシャープになる^{30,32,33}。

v_p^s が減少すると, 擬3成分系の共存曲線は, わずかに移動し, tie-line は v_2-v_p 軸へ近づく。これは原試料高分子の多分子性の反映である³²。擬2成分系と同様に, $v_p^0(v_p^s)$, ρ_p , σ , R の間の関係は, 一義的に決定される (Fig. 2 参照)。また, ρ_p あるいは v_p^0 が $g_{(1)}(X)$ 及び $g_{(2)}(X)$ へ及ぼす影響も, 擬2成分系と定性的に一致する。3つの χ の濃度依存性を考慮していない場合の, 擬3成分系の2相平衡特性は, χ パラメータの濃度依存パラメータ p_1 を適当に選ぶことにより, 擬2成分系の相平衡特性に, 置き換えることができる³¹。3つの χ の様々な組合せに対して, p_1 は $-1.2 \sim 0$ の間の負の値に, 決定される (例, $\chi_{12}=0.2$, $\chi_{13}=0.2$, $\chi_{23}=1.0$ に対して, $p_1=-0.26 \pm 0.02$)³¹。

3.3 臨界共溶点・スピノーダル曲線

1949年に Scott²⁵) は, 3成分系のCSPの式を提案したが, Scottの理論では, 中立平衡条件が, 熱力学的な要請を満たさない⁸⁴)。Tompa²⁶), BambordとTompa⁸²), 岡本⁸³), 中垣と砂田⁸⁴), らが ScottのCSPの式を, 理論の出発点として, CSPの研究を行なったが, それらはすべて正確なCSP計算とは言えない。その後, 倉田²) が3成分系を含む混合溶媒系の正しい理論式を提出したが, 擬3成分系のCSPは, ほとんど研究されていないか

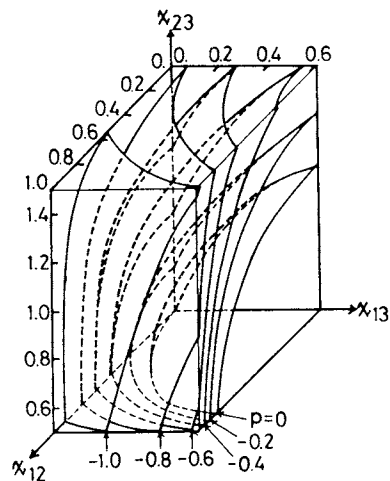


Fig. 20 Relationships between χ_{12} , χ_{13} , and χ_{23} , yielding the same phase separation characteristics as those by a quasi-binary solution with the concentration dependence of the χ -parameter p (numbers on the curve). The original polymer, Schulz-Zimm distr., $X_w^0=300$, $X_w^0/X_n^0=2.0$; the initial polymer volume fraction $v_p^0=0.005$; relative amount of the polymer-rich phase $\rho_p=1/15$.

った。1985年に、上出、松田³⁴⁾は、擬2成分系のスピノーダル条件と中立平衡条件(式(14)及び(15)参照)を、擬3成分系へ拡張して、CSPの理論式を導出した。スピノーダル条件及び中立平衡条件は、それぞれ式(40)及び(41)で与えられる³⁴⁾。

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - 2\chi_{12}\right) \left(\frac{1}{v_p X_w^0} + \frac{1}{v_1} - 2\chi_{13}\right) - \left(\frac{1}{v_1} + \chi_{23} - \chi_{13} - \chi_{12}\right)^2 = 0 \quad (40)$$

$$\left\{ \frac{1}{v_p X_w^0} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + \frac{1}{v_2} \left(\frac{1}{v_2} - 2\chi_{23} \right) - \frac{1}{v_2^2} \left(\frac{1}{v_1} - 2\chi_{13} \right) \right\} \left(\frac{1}{v_p X_w^0} + \frac{1}{v_1} - 2\chi_{13} \right) - \left(\frac{1}{v_1} + \chi_{23} - \chi_{13} - \chi_{12} \right) \left\{ \frac{1}{v_2} \left(\frac{1}{v_2} - 2\chi_{23} \right) + \frac{1}{v_1^2 v_p X_w^0} + \frac{X_2^0}{v_p X_w^0} \left\{ \frac{1}{v_1 v_2} - \frac{2\chi_{13}}{v_2} - \frac{2\chi_{23}}{v_1} + 2(\chi_{12}\chi_{13} + \chi_{13}\chi_{23} + \chi_{23}\chi_{12}) - \chi_{12}^2 + \chi_{13}^2 + \chi_{23}^2 \right\} \right\} = 0 \quad (41)$$

(ただし、3つの χ の濃度依存性は考慮していない)

ここで、

$$v_1 + v_2 + v_p = 1 \quad (42)$$

与えられた X_w^0 , X_2^0 , χ_{12} , χ_{13} , 及び χ_{23} に対して、式(40)–(42)の連立方程式を解くと、CPSにおける v_1 , v_2 及び v_p (それぞれ v_1^c , v_2^c 及び v_p^c)が求まる。また、式(40)から、スピノーダル曲線(SC)が求まる。理論から予測される様に、CPCとSCはCSPにおいて接点を持つ(Fig. 21)³⁴⁾。 v_p^s 一定の直線と、共存曲線の $\rho_p \rightarrow 0$ ($v_p^0 > v_p^c$ では $\rho_s \rightarrow 0$)のtie-line (limiting tie-line)との交点をCPとして、図中のCPCを求めた。 χ_{12} が減少し、 χ_{13} 及び χ_{23} が増加すると、SC及びCSPは、非溶媒が減る方向へ移動する。特に、 χ_{23} がSCへ大きな影響を及ぼす³⁴⁾。また、 χ_{12} 及び χ_{13} が増加し、 χ_{23} が減少する程、 v_p^c が高くなる³⁴⁾。Fig. 22に X_w^0 がCSPに及ぼす影響を示す($X_w^0/X_n^0=1, 2, 4$)³⁴⁾。破線はScottの式から計算したCSPである。 $X_w^0/X_n^0=1$ と、ScottのCSPを比較すると、Scottの v_p^c の方が20~40% ($100 < X_w^0 < 300$ の範囲で)程大きく評価される。 X_w^0 が大きくなるにつれて、 v_1^c が増加し、 v_2^c 及び v_p^c が減少する。

3.4 Flory溶媒組成とCosolvency

Fig. 22から明らかな様に、 $X_w^0 \rightarrow \infty$ とすると、原試料高分子のMWDに依らず、 v_1 及び v_2 が一定の値に近づくことがわかる。言いかえと、Flory溶媒組成(v_1^F 及び v_2^F)に近づく³⁴⁾。 v_1^F 及び v_2^F は $X_w^0 \rightarrow \infty$ とした時の、 v_1^c 及び v_2^c ($v_p^c \rightarrow 0$)である。 $X_w^0 \rightarrow \infty$ の時、式(40)は、

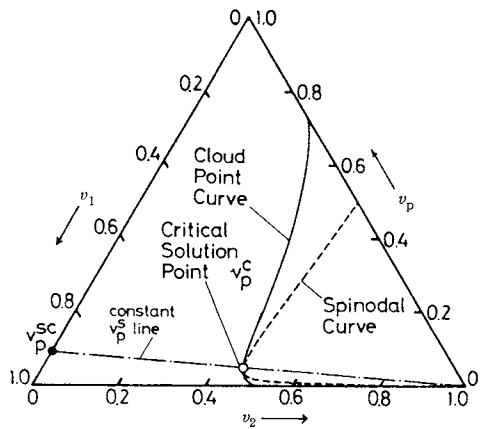


Fig. 21 Cloud point curve (full line), spinodal curve (broken line) and critical solution point (unfilled circle) of quasi-ternary system. Original polymer, Schulz-Zimm type distribution ($X_w^0=300$, $X_w^0/X_n^0=2$); $\chi_{12}=0.5$, $\chi_{13}=0.2$ and $\chi_{23}=1.0$.

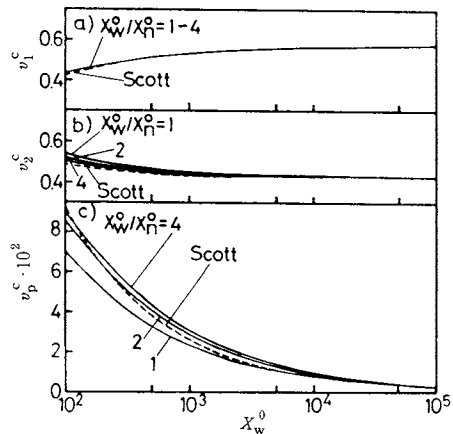


Fig. 22 Plots of the composition of critical solution points v_1^c , v_2^c and v_p^c versus X_w^0 of quasi-ternary solutions. Original polymer, Schulz-Zimm type distribution ($X_w^0/X_n^0=1, 2$ and 4); $\chi_{12}=0.5$, $\chi_{13}=0.2$, $\chi_{23}=1.0$: broken line, v_1^c , v_2^c and v_p^c (v_x^c) versus $X_w^0(X)$ of ternary solutions (Scott).

$$\left(\frac{1}{v_1^F} + \frac{1}{v_2^F} - 2\chi_{12}\right) \left(\frac{1}{v_1^F} - 2\chi_{13}\right) + \left(\frac{1}{v_1^F} + \chi_{23} - \chi_{13} - \chi_{12}\right)^2 = 0 \quad (43)$$

となる⁸⁶⁾。また、式(41)は、 $X_w^0 \rightarrow \infty$ であれば、常に成立するので、結局、式(43)のみからFlory溶媒組成が求まる³⁴⁾。Fig. 23に、式(43)を利用して求めた、 $v_1^F (= 1 - v_2^F)$ と χ_{13} , χ_{23} の間の関係を示す(χ_{12} は0.5と

固定)。 $\chi_{13} < 0.5$ 及び $\chi_{23} > 0.5$ の場合は、 χ_{13} 及び χ_{23} が減少すると、 v_1^F が小さくなる⁸⁴⁾。 $\chi_{13} > 0.5$ 及び $\chi_{23} < 0.5$ の場合は、その逆の傾向を持つ。

Fig. 24 に、 $\chi_{12} = 1.0$ 、 $\chi_{13} = 0.6$ 、 $\chi_{23} = 0.8$ の場合の相図を示す。CPC、SC 及び CSP がそれぞれ 2 つずつ存在する⁸⁶⁾。この事は、溶媒 1 あるいは 2 は、単独では高分子を溶解しないが、2 つの CPC では含まれた領域の混合溶媒は、高分子を溶解する、すなわち、Cosolvency の発現を示している⁸⁴⁾。従来、Cosolvency は、溶媒の選択吸着や、高分子の排除体積効果等から、研究されてきたが、相平衡理論を用いる事により、 χ_{12} 、 χ_{13} 、 χ_{23} を与えるだけで予測することができる⁸⁶⁾。 χ_{12} が大きく、 $\chi_{13} > 0.5$ 、 $\chi_{23} > 0.5$ の場合に Cosolvency が起き易い。

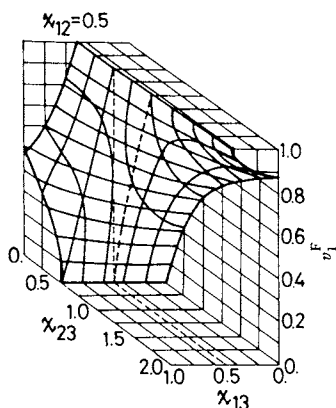


Fig. 23 Relationship among Flory solvent composition v_1^F , χ_{13} and χ_{23} .

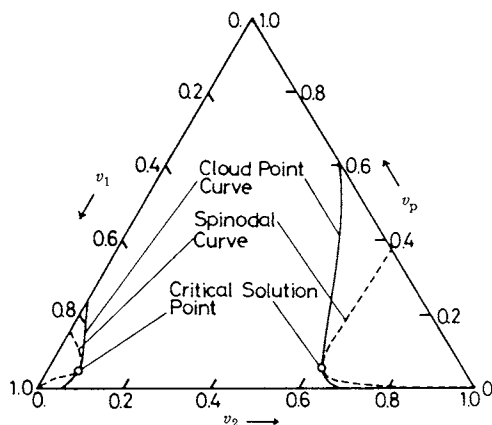


Fig. 24 Phase diagram of Cosolvency. Full line, cloud point curve; broken line, spinodal curve; unfilled circle, critical solution point. Original polymer, Schulz-Zimm distr. ($X_w^0 = 300$, $X_w^0/X_n^0 = 2$); $\chi_{12} = 1.0$, $\chi_{13} = 0.6$, $\chi_{23} = 0.8$.

4. ま と め

多成分高分子溶液の相平衡と溶解度分別を、理論と実験の両面より、長年にわたり系統的に研究し、以下のことが明らかになった。

- (i) 多成分高分子溶液の熱力学的性質を、定量的に、しかも統一的に、基本的状態量 $\Delta\mu_0$ で記述できる。
- (ii) 特に、相平衡や臨界現象のような、かなり濃度の高い溶液と、膜浸透圧や光散乱の様な希薄溶液が、お互いに共通の原理で、説明できる。
- (iii) それは、 χ パラメータの濃度依存性と、分子量依存性と、高分子の多分子性を考慮することによって、可能となる。
- (iv) 擬2成分系溶液では、共存曲線の場合は p_1 、CPC 及び CSP の場合は p_2 まで濃度依存性を考慮すれば、十分である。
- (v) 相分離特性の詳細は、あらかじめ理論計算より、予測できる。これを利用して、分子量分別の最適条件も、設計できる。

今後、等温等圧の相平衡では、より多成分溶媒混合物への一般化、異種ポリマー混合物/溶媒系の相平衡、コポリマーの組成分別、等の研究が残されている。また、圧力変化によっておきる相平衡も、系統的な研究があまりなく、今後の課題である。

あ と が き

著者の一人(上出)が、多成分高分子溶液の2相平衡に関心を持ったのは、1950年代前半に、金沢のアメリカ文化センター(当時)の図書室において、Flory らの論文を、J. Chem. Phys. や J. Am. Chem. Soc. で読んだ時である。彼らは、確かに高分子科学へも物理化学的手段が適用できることを示した点、教訓的ではあったが、Gibbs 則を適用しない点、どうしてもひっかかったわけである。その時の疑問を解明するために、30 数年かかったことになる。しかも、まだすべてが判ったわけではないが、ほぼ見通しが得られつつあると言える。

参 考 文 献

- 1) P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).
- 2) M. Kurata, "Thermodynamics of Polymer Solutions," Harwood Academic Pubs. Chur, London, NY, (1982), Chapter 2.
- 3) see, for example, G. Gee, L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.* **38**, 147 (1942), C. E. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 677 (1950).

- 4) see, for example, W. R. Krigbaum, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 372 (1943).
- 5) 上出健二, 小川 勉, 真田昌彦, 松本万亀子, 高分子化学 **25**, 440 (1968).
- 6) 上出健二, 小川 勉, 松本万亀子, 高分子化学 **25**, 788 (1968).
- 7) R. Koningsveld, A. J. Staverman, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **218**, 114 (1967).
- 8) R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 305 (1968).
- 9) R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 349 (1968).
- 10) K. Kamide, "Fractionation of Synthetic Polymers," (L. H. Tung ed.) Marcel Dekker Inc., New York, (1977) Chapter 2.
- 11) K. Kamide, Y. Miyazaki, T. Abe, *Polym. J.* **9**, 395 (1977).
- 12) I. Noda, H. Ishizawa, Y. Miyazaki, K. Kamide, *Polym. J.* **12**, 87 (1980).
- 13) K. Kamide, K. Sugamiya, T. Kawai, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **12**, 67 (1980).
- 14) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **12**, 205 (1980).
- 15) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **13**, 325 (1981).
- 16) K. Kamide, Y. Miyazaki, T. Abe, *Brit. Polym. J.* **13**, 168 (1981).
- 17) K. Kamide, T. Abe, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **14**, 355 (1982).
- 18) R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 367 (1968).
- 19) R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 383 (1968).
- 20) M. Gordon, H. A. G. Chermin, R. Koningsveld, *Macromolecules* **2**, 107 (1969).
- 21) R. Koningsveld, *Adv. Polym. Sci.* **7**, 1 (1970).
- 22) R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, J. W. Kennedy, L. A. Kleintjens, *Macromolecules* **7**, 731 (1974).
- 23) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **12**, 425 (1944).
- 24) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **13**, 178 (1945).
- 25) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **17**, 268 (1949).
- 26) H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 1142 (1949).
- 27) 中垣正幸, 砂田久一, 薬学雑誌 **83**, 1147 (1963).
- 28) W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *J. Polym. Sci.* **14**, 241 (1954).
- 29) K. W. Suh, D. W. Liou, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 813 (1968).
- 30) K. Kamide, S. Matsuda, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **16**, 479 (1984).
- 31) K. Kamide, S. Matsuda, *Polym. J.* **16**, 515 (1984).
- 32) K. Kamide, S. Matsuda, *Polym. J.* **16**, 591 (1984).
- 33) S. Matsuda, to be published.
- 34) K. Kamide, S. Matsuda, *Polym. J.* **18**, 347 (1986).
- 35) K. Kamide, S. Matsuda, T. Dobashi, M. Kaneko, *Polym. J.* **16**, 839 (1984).
- 36) K. Kamide, S. Matsuda, M. Saito, *Polym. J.* **17**, 1013 (1985).
- 37) K. Kamide, C. Nakayama, *Makromol. Chem.* **129**, 289 (1969).
- 38) K. Kamide, K. Sugamiya, *Makromol. Chem.* **139**, 197 (1970).
- 39) D. Patterson, G. Delmas, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 708 (1969).
- 40) P. J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* **49**, 7 (1970).
- 41) P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics," Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1979).
- 42) K. Kamide, K. Sugamiya, *Makromol. Chem.* **156**, 259 (1972).
- 43) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Makromol. Chem.* **176**, 3453 (1975).
- 44) 上出健二, 高分子学会編, "高分子実験学講座" 第1巻, 実験学総論, 2.4, 分子量と分子量分布, 共立 (1979).
- 45) 上出健二, 高分子学会編, "高分子実験学講座" 第12巻, 高分子溶液, 1.3.2, 溶解性による分別, 共立 (1982).
- 46) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **12**, 153 (1980).
- 47) K. Kamide, Y. Miyazaki, K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.* **173**, 157 (1973).
- 48) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Makromol. Chem.* **176**, 1427 (1975).
- 49) K. Kamide, Y. Miyazaki, T. Abe, *Makromol. Chem.* **177**, 485 (1976).
- 50) K. Kamide, K. Sugamiya, T. Ogawa, C. Nakayama, N. Baba, *Makromol. Chem.* **135**, 23 (1970).
- 51) K. Kamide, K. Sugamiya, *Makromol. Chem.* **156**, 287 (1972).
- 52) G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.* **B47**, 155 (1940).
- 53) L. H. Cragg, H. Hammerschlag, *Chem. Rev.* **39**, 79 (1946).
- 54) R. W. Hall, "Techniques of Polymer Characterization," P. W. Allen ed., Butterworth, London, (1959) Chapter 2.
- 55) G. M. Guzman, "Progress in High Polymers," (J. C. Robb, F. W. Peaker ed.) Heywood & Co., London (1961), Vol. 1, p 113.
- 56) M. J. R. Cantow ed., "Polymer Fractionation," Academic Press, NY, (1967).
- 57) T. Kawai ed., "Polymer Engineering," Vol. 4, Chijin Shokan, Tokyo, (1967).
- 58) L. H. Tung ed., "Fractionation of Synthetic Polymers," Marcel Dekker Inc., NY, (1977).
- 59) 上出健二, 高分子論文集 **31**, 147 (1974).

- 60) K. Kamide, Y. Miyazaki, K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.* **173**, 175 (1973).
61) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Makromol. Chem.* **176**, 1447 (1975).
62) K. Kamide, T. Ogawa, C. Nakayama, *Makromol. Chem.* **135**, 9 (1970).
63) K. Kamide, K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.* **167**, 287 (1973).
64) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Makromol. Chem.* **176**, 2393 (1975).
65) K. Kamide, T. Ogawa, C. Nakayama, *Makromol. Chem.* **132**, 65 (1970).
66) K. Kamide, Y. Miyazaki, *Polym. J.* **9**, 61 (1977).
67) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 588 (1949).
68) W. R. Krigbaum, D. O. Geymer, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1859 (1959).
69) R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Shultz, *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 1261 (1970).
70) T. G. Scholte, *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 841 (1970).
71) R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, *Macromolecules* **5**, 637 (1971).
72) N. Kuwahara, N. Nakata, M. Kaneko, *Polymer* **14**, 415 (1973).
73) S. Matsuda, to be published.
74) K. Kamide, S. Manabe, *ACS Symposium Series* **269**, 197 (1984).
75) K. Kamide, S. Matsuda, *Polym. J.* **16**, 825 (1984).
76) W. R. Krigbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3758 (1954).
77) S. Saeki, N. Kuwahara, S. Konno, M. Kaneko, *Macromolecules* **6**, 246 (1973).
78) W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *J. Phys. Chem.* **59**, 1166 (1959).
79) G. V. Schulz, H. Baumann, *Makromol. Chem.* **60**, 120 (1963).
80) A. Kotera, T. Saito, N. Fujisaki, *Rep. Prog. Polym. Phys. J.* **VI**, 9 (1963).
81) K. Kamide, S. Matsuda, *Polym. Prepr., Japan* **34**, 2737 (1985).
82) C. H. Bamford, H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 310 (1950).
83) H. Okamoto, *J. Polym. Sci.* **33**, 507 (1958).
84) 中垣正幸, 砂田久一, *薬学雑誌* **86**, 336 (1966).
85) S. Matsuda, K. Kamide, to be published.
86) S. Matsuda, K. Kamide, to be published.