

講座

## 高分子溶液の熱力学的性質

佐藤尚弘

(受取日：2003年5月22日，受理日：2003年6月19日)

### Thermodynamic Properties of Polymer Solutions

Takahiro Sato

(Received May 22, 2003; Accepted June 19, 2003)

Various statistical thermodynamic theories have been presented so far to understand thermodynamic properties of polymer solutions. The basic model and assumptions as well as deficiency of the theories are explained. The famous Flory-Huggins theory is favorably compared with experiment only at high polymer concentrations. The cluster expansion theory for polymer systems successfully calculates the second virial coefficient in dilute polymer solutions but not the higher virial coefficients. The renormalization-group theory makes possible the calculations of the higher virial coefficients, but it is not applicable to concentrated polymer solutions. A perturbation theory extended to polymer solutions is favorably compared with experiment except for high-molecular-weight flexible polymer solutions with low concentrations.

#### 1. はじめに

高分子溶液に関する熱力学的性質の研究は、まず高分子物質の分子量測定法の確立を目的として始められた。<sup>1)</sup> 高分子は気体にならないので、初期の高分子研究では沸点上昇法、凝固点効果法、浸透圧法などの希薄溶液の熱力学的性質に基づいた分子量測定法が用いられたが、高分子溶液の著しい非理想性のために、それらの方法論への疑念が抱かれた。有名なFlory-Huggins理論が世に現れて(1942年)、その非理想性が高分子溶液の特性であることが示されてようやくそれらの分子量測定法に信頼性が与えられ、高分子研究の進歩を促した。

またFlory-Huggins理論は、溶液中での高分子と溶媒間および高分子間の相互作用を調べることを目的とした熱力学的研究を活性化させた。<sup>1)</sup> 高分子溶液系の溶解熱や希釈熱などの測定が盛んに行われた。しかし、高分子溶液は一般に非常に高粘性でかつ低拡散性であるために、溶解熱・希

釈熱測定を行うのに適した系であるとはいえない。これらの熱測定は、実験に支障のない程度の粘性や拡散速度をもつ比較的低分子量の系を対象とし、一般の高分子溶液に関する分子間相互作用の研究には浸透圧や溶媒の蒸気圧測定が用いられることが多かった。また、光散乱法や超遠心法も浸透圧法と同等の情報が得られ、しばしば浸透圧法よりも精度の高いデータが得られるので、今日ではむしろこれらの方法が、高分子溶液研究の主流である。<sup>2)</sup>

高分子と溶媒間および高分子間の相互作用が温度によって急激に変化する高分子溶液・ゲル系については、熱容量あるいは示差熱測定を用いた分子間相互作用の研究が行われている。<sup>3)</sup> 寒天やゼリーなどの食品に利用される多糖や蛋白質、インテリジェントゲルとしての利用が期待されているポリアクリルアミド系などの感熱応答性の合成高分子の水溶液系についての研究などはその例である。

本講座では、高分子溶液の熱力学的性質を研究する上で基礎となる統計熱力学理論の発展について解説する。Flory-

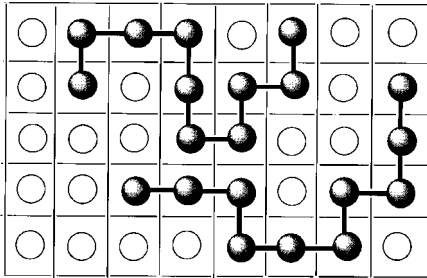


Fig.1 Schematic diagram of the lattice model for polymer solutions.

Huggins 理論が提出されて以降、高分子の工業的応用価値の高まりとともに、高分子溶液の熱力学研究にも多大の労力が払われてきた。高分子材料の溶解性、耐水性、耐油性などは応用上基本的に重要な性質であり、それらの材料の加工技術や物性を改良する上での指針となる統計熱力学理論の確立が望まれてきたことが、その研究の発展の原動力となってきた。<sup>4)</sup> その多大な労力にもかかわらず、その理論がいまだにいくつかの欠点を残しているのは、高分子のもつ分子構造の複雑性による。以下では、それぞれの理論について、その基本的仮定（モデル）と含有している問題点を強調しながら紹介していく。

## 2. Flory-Huggins 理論<sup>1)</sup>

Flory<sup>5)</sup>とHuggins<sup>6)</sup>は独立にそして偶然にも同じ年に、格子モデルに基づく統計熱力学理論を提出した。先に述べたようにその理論の高分子科学へのインパクトは非常に強く、現在でも高分子溶液（および高分子ブレンド系）の熱力学的性質の議論にしばしば用いられている。

よく知られているように、低分子溶液の標準モデルである理想溶液の混合エントロピーは、2種類の玉を格子の中に詰める場合の数の計算から導かれる。これに対して、高分子は構成要素（たとえば繰返し単位）が化学結合でつながっているため、Fig.1に示すように数珠のように糸でつながった玉（高分子）とつながっていない玉（溶媒分子）を格子の上に配置する場合の数を計算することによって、低分子の理想溶液に対応する「高分子の理想溶液」の混合エントロピー $\Delta S$ を定式化することができる。

いくつかの近似を使って最終的に得られた結果は次式で与えられる。

$$\Delta S = -R(n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1) \quad (1)$$

ここで、 $R$ は気体定数、 $n_0$ と $n_1$ はそれぞれ溶液中に存在する溶媒成分0と高分子成分1の物質質量、そして $\phi_0$ と $\phi_1$ はそれぞれの成分の体積分率である。高分子1分子を構成して

いる要素の数（重合度）を $N$ とし、その要素と溶媒分子とのサイズが同じであると仮定すると、両成分の体積分率は

$$\phi_0 = \frac{n_0}{n_0 + Nn_1}, \quad \phi_1 = \frac{Nn_1}{n_0 + Nn_1} \quad (2)$$

で与えられる。いま、 $N = 1$ と置くと、上式より体積分率はそれぞれのモル分率と等しくなるので、式(1)は理想溶液に対する $\Delta S$ に還元される。すなわち、式(1)は低分子の理想溶液を特別な場合として含む $\Delta S$ の一般化式と見なせる。

Hildebrand<sup>7)</sup>は、混合エントロピーが理想溶液に対する式で与えられ、混合エンタルピー $\Delta H$ の方は次式で記述されるような標準溶液モデルを正則溶液と呼んだ：

$$\Delta H = RT\chi n_0 \phi_1 \quad (3)$$

ここで、 $T$ は絶対温度、 $\chi$ は相互作用パラメータ（高分子溶液系ではFlory-Hugginsの $\chi$ パラメータ）と呼ばれる量である。Flory-Huggins 理論では、高分子溶液の混合エンタルピーとして低分子系に対する式(3)をそのまま使用している。

式(1)と(3)を組み合わせると高分子溶液の混合自由エネルギー $\Delta F$ として次式を得る。

$$\Delta F = RT(n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + \chi n_0 \phi_1) \quad (4)$$

(Flory-Huggins の格子モデルでは混合体積はゼロと仮定しているため、混合 Gibbs 自由エネルギーと混合 Helmholtz 自由エネルギーの区別はない。) 上の $\Delta F$ を溶媒の物質質量で微分すると、溶媒の化学ポテンシャル $\mu_0$ が得られる。

$$\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \left[ \ln \phi_0 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (5)$$

$\mu_0^\circ$ は純状態での溶媒の化学ポテンシャルである。高分子溶液における溶媒の蒸気圧 $P_0$ と浸透圧 $\Pi$ はこの化学ポテンシャルの式より以下のように表わされる。

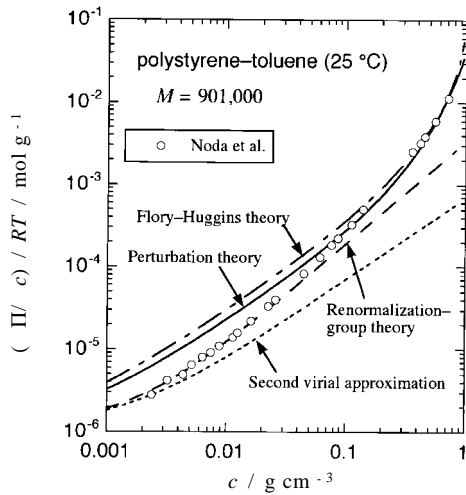
$$P_0 = P_0^\circ \exp[(\mu_0 - \mu_0^\circ)/RT] = P_0^\circ \phi_0 \exp \left[ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (6)$$

$$\Pi = -(\mu_0 - \mu_0^\circ)/V_0 = -\frac{RT}{V_0} \left[ \ln \phi_0 + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \phi_1 + \chi \phi_1^2 \right] \quad (7)$$

ここで、 $P_0^\circ$ は純溶媒の蒸気圧、 $V_0$ は溶媒のモル体積を表わす。

また、希釈熱（溶媒の部分モルエンタルピー） $\Delta \bar{H}_0$ は

$$\Delta \bar{H}_0 = -RT^2 \left( \frac{\mu_0 - \mu_0^\circ}{T} \right)_{\phi_1} = RT\chi \phi_1^2 \quad (8)$$



**Fig.2** Comparison between theory and experiment of osmotic compressibility for toluene solutions of polystyrene with a molecular weight of 900,000: circles, data of Noda *et al.*<sup>8)</sup>; dot-dash curve, the Flory-Huggins theory; solid curve, the perturbation theory; dotted curve, the renormalization-group theory.

で与えられる。ただし、溶媒和などにより、混合にともなうエントロピー変化が生じる場合には、 $\chi$ パラメータにエントロピー成分が付加される。そのときには、式(8)の後ろの等式に $\chi$ の温度微分量が新たに加わるので注意が必要である。

浸透圧の式を高分子の質量濃度  $c$  で展開 (ピリアル展開) すると次のようになる。

$$\frac{1}{RT} \frac{\Pi}{c} = \frac{1}{M} + \frac{\bar{v}^2}{V_0} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) c + \frac{\bar{v}^3}{3V_0} c^2 + \dots = \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \quad (9)$$

ただし、 $M$ は高分子の分子量、 $\bar{v}$ は高分子の部分比容、 $A_2$ と $A_3$ は第2、第3ピリアル係数である ( $\phi_1 = \bar{v}c$ )。上式の第2辺と第3辺を比較すると $A_2$ と $\chi$ パラメータとの関係式が得られる。

Flory自身が指摘しているように、このFlory-Huggins理論は高分子濃度の低い領域で不正確になる。この欠点は、数珠状の分子を格子上に詰め込む場合の数を計算する際に用いた平均場近似に由来する。高分子の構成要素は数珠状につながっていることにより、希薄溶液中では決して均一に分布しておらず、所々で密度が高い領域が点在していると考えられる。ところが、Flory-Huggins理論ではそれら

が均一に分布していると仮定して、順次数珠状の分子の配置の場合の数を計算している。これは臨界点近傍で液体密度が不均一になっているために、平均場近似が適用できなくなることに類似している。この近似の悪さを解消するために、臨界現象を取り扱うために提案された繰り込み群理論が、高分子溶液に対しても応用されている。これについては第4節で述べる。

Fig.2には、野田ら<sup>8)</sup>によって測定されたポリスチレン (分子量90万) のトルエン溶液に対する浸透圧を高分子の質量濃度  $c$  で微分した浸透圧増分 (あるいは浸透圧縮率の逆数と呼ばれる量)  $\Pi/c$  をFlory-Huggins理論 (一点鎖線; 式(7)を $c$ で微分した式) と比較してある。ただし、理論に含まれる体積分率は $c$ と高分子の部分比容 $\bar{v}$ の積から計算し、 $\chi$ パラメータは、高濃度域で実験結果と合う値 (0.319) が選ばれている。濃度が $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ 以下では、この理論曲線は実験データ点よりも明らかに上にずれている。このずれが上で指摘したFlory-Huggins理論の欠点である。なお、図中のその他の曲線については以下で順次説明する。

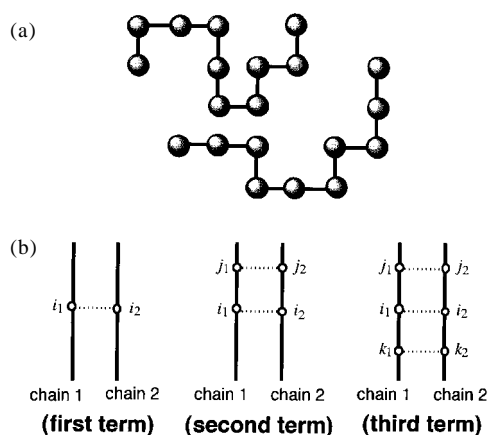
### 3. クラスタ展開理論<sup>9,10)</sup>

Flory-Huggins理論にはそれが立脚している格子という仮想的なモデルが足枷となり、理論の精密化には限界がある。低分子の液体論・溶液論が、格子モデル (セルモデル) から脱却して、現在では分布関数に基づく理論が主流となっていることは、格子理論一般の限界を如実に表わしている。<sup>11,12)</sup> 高分子溶液の分野で未だに格子理論から完全に脱却しきれていないのは、高分子の分子構造が複雑なせいで、Flory-Huggins理論に置き換わるより精密な理論が、特に濃度の高い領域で定着していないためである。

濃度の低い領域を適用範囲とする (格子モデルを用いない) 高分子溶液の統計熱力学理論としては、McMillan-Mayer理論<sup>13)</sup>に基づくクラスタ展開理論がある。これもかなり古い歴史を持ち、McMillan-Mayer理論を始めて高分子溶液系に応用したのはZimm<sup>14)</sup>で、1946年のことである。この理論は、希薄溶液に対する熱力学的性質の定量的な議論において成功を収めている。

Flory-Huggins理論と異なり、この理論では溶媒分子は陽には理論の中に入っていない。高分子溶液が常に溶媒と半透膜を隔てて浸透平衡にあると仮定すると、溶液の濃度を変化させても溶媒の化学ポテンシャルは常に一定となり、溶媒の存在を無視し、高分子溶液を高分子の「気体」と見なすことが正当化される。その結果、実在気体に対する理論体系が形式的にはそのまま溶液系に応用できる。

しかしながら、間接的には溶媒分子の存在は無視できない。それは、高分子溶液に対するクラスタ展開理論において最も基本的な量である高分子間の相互作用エネルギー



**Fig.3** (a) Schematic diagram of the bead model for polymer chains used in the cluster expansion theory; (b) cluster diagrams for the single, double, and triple intermolecular contact terms.

に反映される。2本の高分子鎖間の相互作用エネルギー $u$ は周りに溶媒分子が存在するために、真空中での2本の分子間の相互作用エネルギーとは異なる。真空中で働く裸のポテンシャル (bare potential) と区別するために、 $u$ を平均力ポテンシャル (potential of mean force) と呼ぶ。

クラスター展開理論でも、Flory-Huggins理論と同様に高分子を数珠のような分子と見なす (Fig.3(a)参照)。以下、慣例に従って数珠の玉のことをセグメントと呼ぶ。いま2本の高分子鎖間の相互作用エネルギー $u$ が、それぞれの鎖に属しているセグメントの対間の相互作用ポテンシャル $w$ の総和として与えられると仮定する：

$$u = \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=1}^N w(R_{i_1, i_2}) \quad (10)$$

ただし、 $R_{i_1, i_2}$ は高分子鎖1に属すセグメント $i_1$ と高分子鎖2に属すセグメント $i_2$ の間の距離を表わす。この $R_{i_1, i_2}$ は、相互作用している2本の高分子鎖の重心間距離と相対的な向き、およびそれぞれの鎖の形態に依存するので、 $u$ はそれらの自由度に関する複雑な関数となっている。

式(9)で定義される第2ピリアル係数 $A_2$ は溶液中での2本の高分子鎖間の相互作用に関係する量で、実在気体に対するUrsell-Mayer展開理論を応用すると、

$$A_2 = \frac{N_A}{2M^2} \left[ \beta N^2 - \beta^2 \sum_{i_1, i_2=1}^N \sum_{j_1, j_2=1}^N P(0_{j_1, j_2})_{i_1, i_2} + \dots \right] \quad (11)$$

で表わされる。ここで、 $N_A$ はAvogadro定数、 $\beta$ はセグメントの2体クラスター積分と呼ばれる量で、Fig.3(a)の2本の高分子鎖からそれぞれ一つずつ玉 (セグメント) を切り

離して、次の積分を実行した量である。

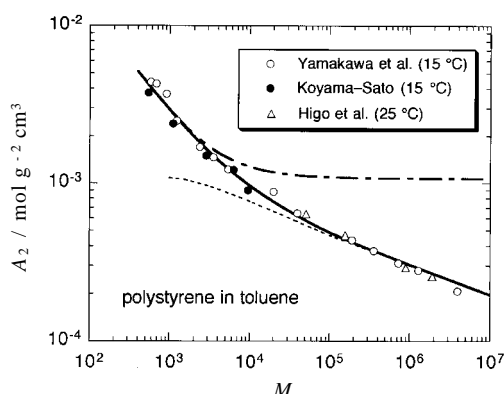
$$\beta \int \{ 1 - \exp[-w(R)/k_B T] \} d\mathbf{R} \quad (12)$$

ここで、 $k_B$ はBoltzmann定数である。式(11)の右辺括弧内は、Fig.3(b)に示すように、第1項目が2本の高分子鎖がある1点で接触している場合の寄与 (単一接触項と呼ぶ)、第2項目がセグメント $i_1 - i_2$ 間と $j_1 - j_2$ 間の2点で接触している場合の寄与を表わす。第2項目の $P(0_{j_1, j_2})_{i_1, i_2}$ は $R_{i_1, i_2}$ と $R_{j_1, j_2}$ が同時にゼロとなる確率を表わし、セグメント間の相互作用が相対距離ゼロのときにのみ働くことと仮定している。Fig.3(b)に示すように、 $A_2$ には2本の高分子鎖が3点以上で接触する場合の寄与も含まれている。

式(11)において、2重接触項以上を計算するには $P(0_{j_1, j_2})_{i_1, i_2}$ などの確率が必要である。屈曲性高分子の標準モデルであるGauss鎖モデルに基づいた計算は3重接触項までこれまでに行われている。それ以上の項の解析的な計算は非常に複雑になり、実質上不可能である。さらに加えて、実在高分子鎖は一般には溶液中で分子内排除体積効果を受けているので、その鎖の統計はGauss鎖モデルから逸脱しており、その効果も考慮する必要がある。これらの困難を解消するために、Barrett<sup>(15)</sup>はモンテカルロ法を用いたシミュレーションを行い、全ての多重接触項および分子内排除体積効果が考慮された $A_2$ を計算し、その結果と2重接触項までの解析的計算結果とを内挿する式を提案した。現在ではこの内挿式が屈曲性高分子の $A_2$ に関する最も信頼性の高い表式として利用されている。

最近山川<sup>(16)</sup>は、屈曲性高分子においてもかなりの高分子量域まで $A_2$ への鎖の剛直性の効果が無視できないことを指摘した。すなわち上記の計算で現れた確率には高分子鎖の剛直性の効果も加味する必要がある。山川は、らせんみみず鎖モデルという統計鎖を用いて、高分子鎖の剛直性を考慮した2重接触項を計算し、その結果を利用してBarrettの内挿式を修正した。また、低分子量域では高分子鎖の末端が中央部分とは異なった化学構造をとっていることによる $A_2$ への末端効果が重要であることを指摘したのも山川である。

これらの二つの効果を考慮してBarrettの内挿式を修正した理論をFig.4で実験と比較する。実験データはポリスチレンのトルエン溶液に対して光散乱法<sup>(17)</sup> 超遠心法<sup>(18)</sup>あるいは浸透圧法<sup>(8)</sup>より求めた $A_2$ の結果である。理論には、 $\beta$ 、ポリスチレン鎖の剛直性を表わすパラメータ、および末端部分の相互作用を特徴づけるパラメータが含まれており、それらを適当に選ぶことにより、図中の実線で示すように実験結果をうまく説明することができる。同図中の点線は、高分子鎖の末端効果は無視した理論値を表わしており、低分子量域で末端効果が重要になることがわかる。また、図中の一点鎖線については第5節で述べる。



**Fig.4** Molecular weight dependence of the second virial coefficient for polystyrene in toluene obtained by light scattering (unfilled circles),<sup>17)</sup> by osmometry (triangles),<sup>8)</sup> and by sedimentation equilibrium (filled circles);<sup>18)</sup> solid and dotted curves, calculated by the theory of Yamakawa with and without considering the polymer-chain-end effect, respectively; dot-dash curve, theoretical values using the single-contact approximation.

#### 4. 繰り込み群理論

クラスター展開理論は相互作用をしているセグメント数あるいは高分子鎖の数が少ないところからの展開理論であり、それらの数が多くなると急激に計算が複雑になる。前節では高分子溶液の第2ピリアル係数について述べたが、クラスター展開理論を用いて高次のピリアル係数を計算するのは容易ではない。第3ピリアル係数については3本の高分子鎖が1点で接触したときの寄与の計算はあるが、多重接触項の解析的な計算は非常に複雑で難しい。その理論的困難さを回避するために提案されたのが、繰り込み群理論である。

1991年にノーベル物理学賞を受賞したde Gennesは、その卓越した直感より、高分子鎖の排除体積効果と低分子系の臨界現象が数学的に非常に類似した問題であることを見出した。<sup>19)</sup> その発見がきっかけとなり、多くの物理学者が臨界現象を取り扱うために考案された繰り込み群理論を高分子溶液の熱力学的性質の定式化に応用した。

その詳細の説明は専門的になり過ぎるので、ここではその理論の適用範囲について言及するにとどめる(この理論に興味のある方は、文献20, 21等を参照されたい)。高分子系の繰り込み群理論では、分子量無限大の極限が臨界現象における臨界温度に対応する。したがって、この理論は分子量の十分高い領域での溶液物性(これを漸近挙動と呼んでいる)を対象としており、低分子量域は対象外である。

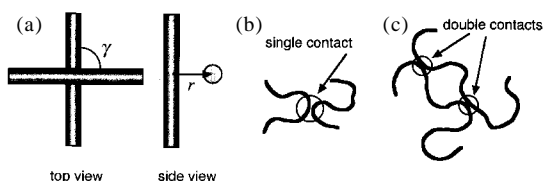
また、屈曲性高分子が対象で剛直性高分子には適用できない。この理論の基礎となるモデルは先のクラスター展開理論と同じであり、セグメント間の相互作用が相対距離ゼロのときのみ働くことと近似している。高分子の体積分率が高くなるとこの近似は次第に悪くなる。したがって、繰り込み群理論は、高分子の体積分率が十分低い溶液に対して適用されるべきである。分子量が高い場合には、溶液中の高分子の体積分率が低くても高次のピリアル項が重要となるので、繰り込み群理論の適用範囲はそれほど狭いわけではない。この適用範囲内にある濃度をもつ高分子溶液を準希薄溶液と呼んでいる。

Fig.2には、分子量90万のポリスチレン試料のトルエン溶液に対する  $\Pi/c$  を繰り込み群理論とも比較している。図中の破線が繰り込み群理論の結果である。ただし、理論に含まれる2体クラスター積分 $\beta$ (式(12)参照)は低濃度で理論と実験が合うように決めた。図中には、繰り込み群理論の適用範囲外であるかなりの高濃度のデータまで載せているが、準希薄領域( $c \leq 0.03 \text{ g cm}^{-3}$ )では理論と実験の一致は良好である。ちなみに、ピリアル展開式(9)で第2ピリアル項まで考慮したと  $\Pi/c$  を、同図中の点線で示している。準希薄量域ではクラスター展開理論で計算の困難であった高次のピリアル項の寄与が重要であることがわかる。

#### 5. 低分子の液体論の応用(摂動理論)

第3節で述べたように、式(10)で与えられる2本の高分子鎖間の相互作用ポテンシャル $u$ は、一般には2本の鎖の自由度に関する複雑な関数となり、それが高分子溶液の熱力学量の定式化を困難にしている。もしも高分子をまっすぐな円筒状分子であると見なせれば、Fig.5(a)に示すように $u$ は2本の円筒の最近接点間距離 $r$ と円筒軸のなす角 $\gamma$ だけの関数となり(円筒の末端付近での相互作用が中央部分同士の相互作用と異なることは別に考慮する)、理論的な取扱いはずっと簡単になる。

どんな高分子鎖も多少の剛直性を持っているので、最近接点近傍を局所的に見ればFig.5(a)のような配置をとっていると考えるもよさそうである。最近接点近傍から離れると高分子鎖(円筒)の曲がり角が顕著になるだろうが、曲がった円筒部分間の距離が最近接点間距離 $r$ よりもずっと離れていれば、曲がった円筒部分間の $u$ への寄与は少ないと考えられる(Fig.5(b))。すなわち、鎖が多少の屈曲性を有していても $u$ は近似的に $r$ と $\gamma$ だけの関数と見なせる。これはFig.3(b)の単一接触項だけを考慮したことに対応しており、単一接触近似と呼ぶ。主鎖が剛直な高分子あるいは屈曲性高分子でも分子量のそれほど高くない場合にはよい近似であると考えられる。高分子鎖が十分長くて、最近接部分からずっと離れたところで再び2本の円筒のある部分同



**Fig.5** Schematic representations of interacting two cylinders, two short polymer chains, and two long polymer chains.

士が  $r$  と同程度まで近づけば (Fig.5(c)), その部分間のポテンシャルは  $u$  に重要な寄与をするから, 単一接触近似は破たんする。

以上のように,  $u$  の単純化が行えれば, 高分子溶液の熱力学量の計算に低分子の液体論の手法が応用できる。低分子の液体論では, 分子間ポテンシャルを斥力部分と引力部分に分け, 前者はハードコアポテンシャルで置き換え, 後者を熱力学的摂動と見なした摂動展開理論が現在主流である。<sup>11,12)</sup> 液体論における分子間ポテンシャルを溶質分子間の平均力ポテンシャルで置き換えると, 溶質分子の配座に関する自由エネルギー  $\Delta F$  (厳密には温度と溶媒成分の化学ポテンシャル一定の条件下での特性関数) は, 次のような摂動展開式の形で表わせる。

$$\Delta F = \Delta F_0 + \sum_{i=1} (\epsilon/k_B T)^i F_i \quad (13)$$

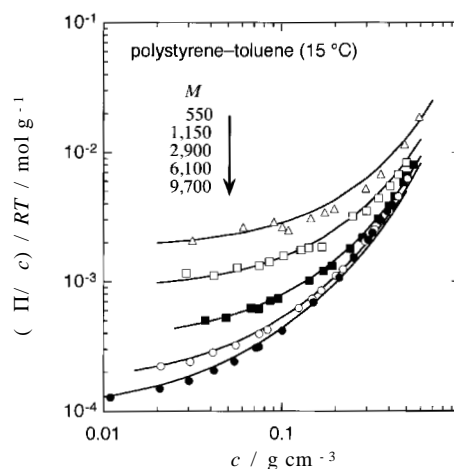
ここで,  $\Delta F_0$  は仮想的に引力ポテンシャルをゼロとした基準系の自由エネルギー,  $F_i$  は  $i$  次の摂動係数,  $\epsilon$  は引力ポテンシャルの強さをあらわす摂動パラメータである。

Barker と Henderson<sup>22)</sup> は次式で与えられる井戸型ポテンシャルを持つ球状粒子系について摂動項の計算を行った。

$$u(r) = \begin{cases} & (r < d) \\ -\epsilon & (d \leq r < 1.5d) \\ 0 & (r \geq 1.5d) \end{cases} \quad (14)$$

ここで,  $d$  は粒子のハードコア直径,  $\epsilon$  は井戸の深さを表わす。彼等は 1 次と 2 次の摂動係数については, Monte Carlo シミュレーションを用いて計算を行い, 3 次以上の摂動係数は Padé 近似を使い, 1, 2 次の摂動係数から見積もった。

小山と佐藤<sup>18)</sup> は, Parsons<sup>23)</sup> の decoupling 近似を用いて, Barker-Henderson 理論を円筒状粒子系に拡張した。他方, 基準系の自由エネルギー  $\Delta F_0$  には, 冠球円筒粒子に対する尺度可変粒子理論 (scaled particle theory) に基づく表式を用いた。<sup>24)</sup> 上述のように単一接触近似の下では, 相互作用ポテンシャルは高分子のコンフォメーションには依存しない。したがって, 自由エネルギーに関しても高分子鎖の



**Fig.6** Comparison of osmotic compressibility for toluene solutions of low molecular-weight polystyrenes or oligostyrenes with the perturbation theory.<sup>18)</sup>

屈曲性の効果は現れないと考えられ, 上記の円筒状粒子系に対する表式を屈曲性を有する高分子の溶液系にもそのまま適用できるはずである。

Fig.6 には, 超遠心法によって測定された分子量が 1 万未満のポリスチレンあるいはオリゴスチレンのトルエン溶液に対する浸透圧縮率の結果を上述の摂動理論と比較している。<sup>18)</sup> 相互作用パラメータである  $d$  と  $\epsilon/k_B T$  としては, それぞれ 0.56 nm と 0.18 なる値を用いた。実験と理論の一致はこの分子量範囲では良好である。用いた  $d$  の値はポリスチレンの分子構造から考えて妥当な値である。

式(13)をベリアル展開して計算した第 2 ベリアル係数の値は Fig.4 の一点鎖線で示してある。第 2 ベリアル係数に関しては, 1 万よりもかなり低いところから, 実験とのずれが認められる。このずれは無視された多重接触効果のためである。Fig.6 に示したように分子量が 1 万までは  $\Pi/c$  に多重接触効果の寄与が顕著でないのは, 第 2 ベリアル項と高次のベリアル項で同効果が相殺しているためである。ポリスチレンのトルエン溶液について,  $\Pi/c$  に多重接触効果が顕著になるのは分子量が 5 万を超えてからである。<sup>18)</sup> 実際に, Fig.2 に示した分子量が 90 万のポリスチレンの場合には, 図中の実線で示したように低濃度域で理論と実験のずれが認められる。ただ高濃度域では, 高分子量試料でも理論と実験の一致が回復している。高濃度では多数の高分子鎖が同時に相互作用する可能性が高く, 多数の高分子鎖が関与する相互作用の中では単一接触項 (すなわち, 任意の 2 本の鎖間とも一点でしか相互作用していないときの項) が優勢であることを意味している。繰り込み群理論

(Fig.2中の破線)と比較すると,  $c = 0.04 \text{ g cm}^{-3}$ を境として高濃度側では摂動理論が, 低濃度側では繰り込み群理論が実験結果とよく一致している。この意味で, 両者は相補的な理論といえる。このクロスオーバー濃度はポリスチレンの分子量を変えてもほとんど変化しない。<sup>8,18)</sup>

なお, ここでは示さないが, 剛直性高分子溶液の熱力学的性質については高分子量域までこの摂動理論が適用できることが既に示されている。<sup>24,25)</sup>

### 文 献

- 1) P. J. フローリ, 高分子化学, 丸善 (1956).
- 2) 高分子学会編, 高分子実験の基礎 (新高分子実験学第1巻), 共立出版 (1994).
- 3) H. G. Schild and D. A. Tirrell, *J. Phys. Chem.* **94**, 4352 (1990); K. Yoshida, T. Ishino, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, Q. Wang, Y. Hayashi, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Biopolymers* **63**, 370 (2002).
- 4) 古川淳二, 高分子新材料, 化学同人 (1987).
- 5) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942).
- 6) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46**, 151 (1942); *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **41**, 1 (1942); *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1712 (1942).
- 7) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd Edition," Reinhold Publishing Corp., New York (1949).
- 8) Y. Higo, N. Ueno, and I. Noda, *Polym. J.* **15**, 367 (1983); I. Noda, Y. Higo, N. Ueno, and T. Fujimoto, *Macromolecules* **17**, 1055 (1984).
- 9) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper & Row, New York (1971).
- 10) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg (1997).
- 11) J. P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids, 2nd Edition," Academic Press, London (1986).
- 12) C. G. Gray, and K. E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids, Vol.1: Fundamentals," Clarendon Press, Oxford (1984).
- 13) W. G. McMillan and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **13**, 276 (1945).
- 14) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **14**, 164 (1946).
- 15) A. J. Barrett, *Macromolecules* **18**, 196 (1985).
- 16) H. Yamakawa, *Macromolecules* **25**, 1912 (1992).
- 17) H. Yamakawa, F. Abe, and Y. Einaga, *Macromolecules* **26**, 1898 (1993); Y. Einaga, F. Abe, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **26**, 6243 (1993).
- 18) R. Koyama and T. Sato, *Macromolecules* **35**, 2235 (2002).
- 19) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics," Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1979).
- 20) K. Freed, "Renormalization Group Theory of Macromolecules," John Wiley and Sons, New York (1987).
- 21) J. des Cloizeaux, and G. Jannink, "Polymers in Solution. Their Modelling and Structure," Clarendon Press, Oxford (1990).
- 22) J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976).
- 23) J. D. Parsons, *Phys. Rev. A* **19**, 1225 (1979).
- 24) T. Sato and A. Teramoto, *Adv. Polym. Sci.* **126**, 85 (1996).
- 25) T. Sato, Y. Jinbo, and A. Teramoto, *Macromolecules* **30**, 590 (1997).

### 要 旨

高分子溶液の熱力学的性質を取り扱う統計熱力学理論として, Flory-Huggins 理論, クラスタ展開理論, 繰り込み群理論, 低分子系の液体論の応用としての摂動理論を概説している。かなり長い研究の歴史を持つにもかかわらず, いまだにオールマイティーの理論は存在しない。Flory-Huggins 理論は低濃度で近似が悪くなる。クラスタ展開理論では, 高次のビリアル係数の計算は困難である。繰り込み群理論を使うと, 高次のビリアル係数まで計算できるが, 準希薄領域を超えると実験と合わなくなる。摂動理論は, 剛直性高分子や低分子量の屈曲性高分子の溶液系について, 広い濃度範囲にわたって, その熱力学的性質を説明できるが, 高分子量の屈曲性高分子溶液の低濃度領域には適用できない。

佐藤尚弘 Takahiro Sato  
 大阪大学大学院理学研究科, Dept. of  
 Micromolecular Science, Graduate  
 School of Science, Osaka Univ.,  
 TEL.&FAX. 06-6850-5461, e-mail:  
 tsato@chem.sci.osaka-u.ac.jp  
 研究テーマ: 高分子物理化学, 特に溶液  
 論  
 趣味: 音楽, 映画