Netsu Sokutei 32 (4) 178-185

解説

会合性高分子の相図理論 - 1. 非ゲル化系 -

田中文彦,岡田幸典

(受取日:2005年6月28日,受理日:2005年8月7日)

Theoretical Study on the Phase Diagrams of Associating Polymers - I. Non-gelling Systems -

Fumihiko Tanaka and Yukinori Okada

(Received June 28, 2005; Accepted August 7, 2005)

General theoretical scheme for studying phase diagrams of associating polymer solutions is presented. As the simplest example, phase diagrams with lower critical solution temperature (LCST), as seen in aqueous solutions of neutral polymers such as poly(ethylene oxide) and poly(*N*-isopropylacrylamide), are theoretically derived and compared with the recent experiments. It turns out that miscibility gaps of loop shape and hourglass shape appear depending upon the polymer molecular weight if hydration (association of water molecules onto the polymer chains by hydrogen bonds) takes place randomly and independently, while miscibility gaps of square shape with very flat LCST line appear independently of the polymer molecular weight if hydration is cooperative.

1. はじめに - 高分子系の相図理論 -

高分子溶液の相図に関する理論研究は,混合エントロピーに関するFloryとHugginsの格子理論(FHS)¹⁾による考察^{2,3)}で1940年代に一応の完成をみたが,その具体的な応用に関しては分子間相互作用の簡単な溶液の液-液相分離現象や凝固点の降下現象の解析に限られていた。⁴⁾その後,高分子水溶液でしばしば見られる高温相分離現象の説明のために,溶液の非圧縮性を考慮した状態方程式理論⁵⁾自由体積理論⁶⁾対応状態理論⁷⁾格子液体理論⁸⁾等が現れた⁹⁾が,水素結合や疎水性凝集などの高分子間の強い相互作用を取り扱う段階には至らなかった。以上の歴史的な成果は自由エネルギーのVanLaar/Bragg-Williams形式(VLBW)という表現で500にも達する相図とともに近著¹¹⁾に集大成されている。VLBW形式は要するにFHSの混合エントロピーはそのまま用い,相互作用項を高分子濃度や温度の関数と

して現象論的に記述するもので,たとえば2成分混合系で はギブス自由エネルギーが

$$\Delta G/\Omega k_B T = \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + g(\phi_B, \phi_B, T, p)\phi_B \phi_B \tag{1}$$

で与えられるものである。ここで, ϕ_i (i = A, B)は各成分高 分子の体積分率, n_i はそれらの統計単位の数, Ω は溶液の 全格子数である。分子間相互作用や空孔効果は疑似2成分 系とみなした時の相互作用関数 $g(\phi_A, \phi_B, T, p)$ の中に詰め 込まれていて,この関数の濃度・温度・圧力依存性を適切 に仮定することにより,LCST型やループ型の相図,圧力 効果,超臨界溶液,多分散高分子溶液などの相図を説明す ることができる。相図の多様性を一つの視点から眺められ る便利さがある一方で,関数gが複雑になるにつれてパラ メータの数が増え,それらの分子論的な意味づけが困難に

© 2005 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 178 Netsu Sokutei 32 (4) 2005 なる欠点がある。これに対して,本稿で説明する会合溶液 理論(AST)では,van der Waals相互作用に加えて会合 性の相互作用を直接理論に取り入れ,分子論的な描像を保 ちつつVLBW形式を導出するので,相分離に加えてゲル化 のような高分子系に特有な相転移も考察することができる 強力なものである。

2.高分子の会合とゲル化を取り入れた相図理論

我々は近年,溶液中で分子が会合する現象の研究のため, FHS 理論に化学反応に対する平衡条件を取り込んだASTを 構築し,疎水化水溶性高分子のゾル・ゲル転移の問題に適 用してきた。¹²⁾以下ではまずASTによるVLBW形式の導出 のアウトラインを紹介する。

まず,高分子2成分混合系に対する格子理論から出発し よう。体積 V の体系を鎖を構成する統計単位 (モノマーと 呼ぶことにする)のサイズ aの仮想的な細胞に分割し,細 胞の総数を Ω V/a^3 とする。A分子, B分子の重合度(モ ノマーの数)をそれぞれn_A, n_Bとする。簡単のためにモノ マーのサイズはA分子でもB分子でも同程度のものと仮定 し,これをaとした。また,いずれかが溶媒分子である場 合も含めて考えている。会合によって分子複合体が形成さ れるが,一般に1個のA分子とm個のB分子からなる複合 体を (1, m)-クラスターと呼ぶことにする。これらが平衡状 態でNLm個存在するものとする。(1.0),(0.1)は孤立した未 反応のAおよびB分子のことである。N_L は未知であるが 化学平衡条件により後程定められる。また,この段階では クラスターを形成するための具体的な相互作用を特定する 必要はない。以下では非圧縮性を仮定するので,全格子セ ルの数は $\Omega = \Sigma_{l,m}(n_A l + n_B m)N_{l,m}$ である。クラスターの数 濃度,および体積分率はそれぞれ $v_{l,m} = N_{l,m}/\Omega, \phi_{l,m} =$ $(n_A l + n_B m)N_{l, m} / \Omega$ で与えられる。ゲルのようにマクロな ネットワークが存在する場合には,それに関与する高分子 数が巨視的な数になるので,それぞれについてN_A^G, N_B^Gと しておかなければならない。これらについては,

 $\phi_{A}{}^{G}$ $n_{A}N_{A}{}^{G}/\Omega$, $\phi_{B}{}^{G}$ $n_{B}N_{B}{}^{G}/\Omega$ が対応する体積分率になる。また, $v_{A}{}^{G}$ $N_{A}{}^{G}/\Omega$, $v_{B}{}^{G}$ $N_{B}{}^{G}/\Omega$ はゲル中の各分子種の数濃度である。これに対してゾル部分に含まれる分子の体積分率は, それぞれ

$$\phi^{S}_{A} \quad n_{A} \Sigma l v_{l, m}, \quad \phi^{S}_{B} \quad n_{B} \Sigma m v_{l, m} \tag{2}$$

である。肩に*S*の文字をつけたのはゾル部分を示すためで ある。これらの和の中には無限の大きさのネットワーク (ゲル部分)からの寄与は含まれていない。混合体をつくる ときに実験的に決める体積分率は, $\phi_A (= \phi_A^S + \phi_A^G)$, $\phi_B (= \phi_B^S + \phi_B^G)$ であるが, $\phi_A + \phi_B = 1$ の関係があるので以下では ϕ_A の方を独立変数にとり ϕ と記すことにする。



Real Mixture, Solution

Fig.1 Construction of the free energy. The total free energy is given by the sum of the free energy of reaction and the free energy of mixing. The former is defined by taking the hypothetical crystalline state with separated molecules as the standard reference state.

さて,体系の自由エネルギー¹³⁾を得るために,未結合の A,B高分子が別々に準備された基準状態から現実の体系の 状態に変化させるのに必要な自由エネルギーの変化量 ΔF を 求めることにする(Fig.1)。まず,分子を結合させて,現 実のクラスターの数分布と同じ分布をもつような仮想的な 中間状態に至るのに必要な自由エネルギー(反応の自由エ ネルギー)は

$$\beta \Delta F_{\text{reac}} / \Omega = \sum_{l,m} \Delta_{l,m} v_{l,m} + \delta_A v^G_A + \delta_B v^G_B$$
(3)

で与えられる。ここに, β 1/k_BTは温度の逆数, $\Delta_{l,m}$ $\beta(\mu_{l,m}^{\circ} - l\mu_{l,0}^{\circ} - m\mu_{0,1}^{\circ})$ は1個のA分子とm個のB分子を反応させて1個の(l,m)-クラスターを作るときに必要な自由エネルギー(白丸肩付きのµは,分子やクラスターの内部自由エネルギーを表している), δ_A , δ_B はひとつの分子が孤立状態からゲル(巨視的会合体)のネットワークに参加するときの自由エネルギーの変化量である。濃度とともにネットワークの結合状態が変化するので,これらは ϕ の関数と考えられる。 次に,この仮想状態にあるクラスターを混合して現実の 溶液の状態にするのに要する自由エネルギー(混合自由エ ネルギー)は,多分散高分子溶液のFHSを用いると

$$\beta \Delta F_{\text{mix}} / \Omega = \sum_{l,m} v_{l,m} \ln \phi_{l,m} + \chi \phi (1 - \phi)$$
(4)

と表すことができる。^{4,14)} ここに, χ はA とB との相互作用 を表すFloryの χ -パラメータである。⁴⁾ 体系の全自由エネル ギーはこれらの二つの和で与えられる:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{reac}} + \Delta F_{\text{mix}} \tag{5}$$

このように会合系では,結合しようとする傾向を示す反応の項と,相分離しようとする傾向を示す混合の項との二つの相反する性質を持つ自由エネルギーが存在する。両者の競合により,個別では現れないような興味深い現象が出現するのである。自由エネルギーから通常の熱力学的な関係 $\Delta\mu_{l,m}$ ($\Delta F/N_{l,m}$)_{T,N_{l,m}…により化学ポテンシャルを 導出する。}

まず,ゲル化しない体系や,ゲル化する前の状態すなわ ちプリゲル領域($\phi_{A}^{G} = \phi_{B}^{G} = 0$)を考えよう。各クラスタ ーに対する化学ポテンシャル $\Delta \mu_{l,m}$ を用いて,会合が熱平 衡にあるという条件(多重平衡条件)

$$\Delta \mu_{l,m} = l \Delta \mu_{1,0} + m \Delta \mu_{0,1} \tag{6}$$

を課すと、各クラスターの体積分率がべき乗則

$$\mu_{l,m} = K_{l,m} x^l y^m \tag{7}$$

の形に求まる。ここで $K_{l,m}$ exp $(l + m - 1 - \Delta_{l,m})$ は平衡 定数で,温度だけの関数である。また,簡単のためにそれ ぞれの分子種の孤立分子の体積分率を $\phi_{1,0}$ xおよび $\phi_{0,1}$ y と書いた。クラスターの総数密度は

$$V^{S}(x, y) = \sum_{l,m} \frac{K_{l,m}}{n_{A} l + n_{B} m} \qquad x^{l} y^{m}$$
(8)

総体積分率は

$$\phi^{S}(x, y) = \sum_{l,m} K_{l,m} x^{l} y^{m}$$
(9)

で与えられる。溶液の性質を温度と組成の関数として求めるためには,未知数x, yを全体の組成 ϕ で表さなければならない。これは式(2)の二つの関係式

$$n_A x (V^S / x)_y = \phi \tag{10a}$$

 $n_B y(v^S / y)_x = 1 - \phi$ (10b)

180

をxとyについて解けばよい。

次にゾル・ゲル転移点について考察しよう。有限サイズ のクラスターの占める総体積分率は2 重級数の式(9)で与え られる。この級数の係数はすべて正なので単調増加の級数 である。したがって,(x,y)平面上の単位正方形の内側で, この級数の収束領域を示す境界線が存在するはずである。 収束領域の内側と境界線上での ϕ^s の値が1より小さければ, 物質の過剰部分1 - ϕ^s は級数和に入りきらないで巨視的な ネットワークを構成している部分であるということになる。 それで,この境界線を系の全組成 ϕ をパラメータとして表 示したものを($x^*(\phi), y^*(\phi)$)と書くことにすると,条件

$$\phi^{S}(x^{*}, y^{*}) = 1 \tag{11}$$

によってゾル・ゲル転移線を決めることができる。

最後に,ゲル化後の領域すなわちポストゲル領域では, さらに孤立分子とネットワーク中の分子との間の会合平衡 の条件 $\Delta\mu_{1,0} = \Delta\mu_A^G$, $\Delta\mu_{0,1} = \Delta\mu_B^G$ が加わる。具体的な表式 を代入すると, $\ln x = \delta_A(\phi) - 1$, $\ln y = \delta_B(\phi) - 1$ となる。つ まりx, yは結合自由エネルギー δ_A, δ_B と結びついているの である。ゲル化点直上ではこれらの関係は $\ln x^* = \delta_A(\phi^*)$ -1,および $\ln y^* = \delta_B(\phi^*) - 1$ となるので,式(11)から求め たゾル・ゲル転移の濃度
ø* と,この式から定まる
ø* とは 一致するはずである。平衡条件によりA鎖の化学ポテンシ ャルはどのようなクラスターに属していても鎖1本当たり $\Delta \mu_{1,0}$ で与えられることがわかったので,以下ではこれを $\Delta \mu_A$ と書くことにしよう。同様に $\Delta \mu_{0,1}$ は $\Delta \mu_B$ と書くことが できる。ポストゲル領域ではゾル部分とゲル部分が共存し, そららに属する各成分の体積分率は ϕ_A^S , ϕ_B^S および ϕ_A^G , ϕ_B^G のように表せるが,具体的な値はゲル部分の取り扱い方に より異なる。後編のゲル化する系に関する解説で詳述する。

これらの結果を出発点の式(5)に代入し,得られた自由エネルギーを整理すると

$$\beta \Delta F/\Omega = \frac{\phi}{n_A} \ln \phi + \frac{1 \cdot \phi}{n_B} \ln(1 \cdot \phi) + g(\phi, T)\phi(1 \cdot \phi) + \delta_A v_A{}^G + \delta_B v_B{}^G$$
(12)

のような形にまとめることができる。すなわち,会合相互 作用の結果FHSのχパラメータが

$$g(\phi, T) = \chi + \left\{ \frac{\phi}{n_A} \ln \frac{x}{\phi} + \frac{1 \cdot \phi}{n_B} \ln \frac{y}{1 \cdot \phi} + \frac{\phi}{n_A} + \frac{1 \cdot \phi}{n_B} - v^S(x, y) \right\}$$

$$/\phi (1 \cdot \phi) \tag{13}$$

のVLBW形式に帰着したことになる。ここで,x,yは式 (10)を解いて得られた結果を代入したものと考えている。 関数gにおける付加項は温度Tの他に濃度φにも依存してい るので,濃度依存性のないχパラメータだけを用いた場合と は全く異なる相図が導出される。これらの中にはLCSTやル ープ型相分離,高温ゲル化等の興味深い現象があり,それ らの出現機構を自然な考え方で説明することができる。す なわち,ASTはVLBW形式に現れるg(φ,T)の具体的な形を 分子論的な考察で導出したことになっているので,その中 に現れる係数の物理的な起源が明らかにされたのである。

溶液の性質を温度Tと組成 ϕ を独立変数として調べるには, 各成分に対する化学ポテンシャルを用いればよい。温度は 会合力に由来する平衡定数 $K_{l,m}$ と接触相互作用による χ パ ラメータを通じて入ってくる。以下では χ -パラメータに対 してテータ温度 Θ_0 近傍における単純なSchultz-Floryの形

$$\chi = 1/2 - \psi (1 - \Theta_0/T)$$
(14)

を仮定し,温度はテータ温度からのずれを無次元化した値τ 1-Θ₀/Tを用いる。ここで,ψは高分子と溶媒の組み合 わせで定まるオーダー1の物質定数である。実験データと 比較する場合には,ψとΘを決めて絶対温度に換算する。

二相平衡:一定の与えられた温度Tで混合体が組成の異 なる二つの巨視的な相に分離して平衡状態になる時には, 二相平衡の条件

$$\Delta \mu_A(\phi', T) = \Delta \mu_A(\phi'', T) \tag{15a}$$

$$\Delta \mu_B(\phi', T) = \Delta \mu_B(\phi'', T) \tag{15b}$$

をA成分の多い相の濃度 Ø"とA成分の少ない相の濃度 Ø"と 対する連立方程式とみなして Ø、Ø"について解けばよい。各 温度に対してこのような解をプロットしてできる曲線は温 度 - 濃度平面で二相平衡を表す曲線(バイノダル線)を与 える。会合溶液系で注意すべき点は Ø(あるいは Ø",また は双方)がゲル化後の領域になる場合,すなわちゾルとゲ ルの相平衡,あるいは希薄ゲルと濃厚ゲルの相平衡の場合 である。このような場合にはポストゲル領域での化学ポテ ンシャルの表式を用いなければならない。

不安定領域:混合体が一相として安定に存在できるため の限界条件 $\Delta \mu_A / \phi = 0$ を計算すると,安定領域と不安 定領域とを分けるスピノダル線は

$$\kappa_A(\phi, T)/n_A\phi + \kappa_B(\phi, T)/n_B(1 - \phi) - 2\chi = 0$$
(16)

で与えられることがわかる。ここで新しく現れた κ 関数は 会合の効果を表し,

$$\kappa_{A} \quad \phi \quad \frac{d}{d\phi} \left(1 + \phi_{A}{}^{G} \quad \frac{d}{d\phi} \right) \ln x ,$$

$$\kappa_{B} \quad - (1 - \phi) \quad \frac{d}{d\phi} \left(1 - \phi_{B}{}^{G} \quad \frac{d}{d\phi} \right) \ln y$$
(17)

で与えられていて温度・濃度に依存する。会合やゲル化が 起こらないような体系では $\kappa_A = \kappa_B = 1$ となり, FHSの簡単 なスピノダル条件に帰着する。

ゾル・ゲル転移:重量平均のクラスター分子量は $M_w(x,y)$ $\Sigma(n_A l + n_B m)\phi_{l,m}/\Sigma\phi_{l,m}$ で計算できるので,これから系 がマクロに連結する条件(パーコレーションの条件),すな わち $M_w =$ の条件を温度・濃度平面で表せば転移線が得ら れる。この条件は2重級数の収束半径を求める条件式(11) と同値である。

3. 水溶性高分子の相図

本解説IではASTを高分子水溶液に適用した結果を説明 する。高分子水溶液では下限臨界相溶点(LCST)のある高 温相分離型の相図がしばしば見られる。分子量を変えると 上限と下限の臨界点をともに備えたループ型の相分離領域 や,中間温度で相分離領域がくびれた砂時計型の相分離領 域に移行する場合もある。また,外圧に敏感に反応する。 このようなLCST型の相図の分子論的な説明はこれまで, 空孔の生成 (-8) 疎水性水和 (疎水基の近傍の水の構造変化) による理論的説明15)があったが,いずれも不十分なもので 完全な理解に至っていなかった。我々はポリエチレンオキ シド水溶液に見られるループ型の相図を理解するために, 水分子の高分子鎖への直接の水素結合(一種の水和と考え られる)を仮定し,10)実験結果17)を矛盾なく説明した。水 素結合水和はその後、分子動力学シミュレーションによる 直接の確認,18)加圧による相分離領域の拡大現象(圧力効 果),19) 水分子同士の水素結合と高分子 - 水間の水素結合の 争奪現象,などの研究を経て高分子水溶液を考察する上で 基本的な考え方となっている。

3.1 ポリエチレンオキシド(PEO) - ランダム水和 -

PEO は水溶液中では緩いヘリックスのコンホメーション (11/2 構造)をとる²⁰⁾ことがMDシミュレーションで示さ れた。¹⁸⁾ ヘリックスの各ターンはちょうど水分子1個を水 素結合で収容できるサイズのポケットになっていて,水分 子は互いに相関をもたずにランダムに水和するものと推測 される。我々はこのシミュレーションに先立って,ランダ ムな水和を仮定してPEO 水溶液にみられるループ型の相分 離領域を導出した。¹⁶⁾

このようなランダムな水和にASTを適用しよう。溶媒分 子が高分子鎖に結合する系は,重合度 n_A のf官能性高分子 A_f と重合度 $n_B = 1$ の1官能性低分子 B_1 との混合系 A_f/B_1 と してモデル化できる。水素結合サイトがモノマーごとに1 個存在する場合には $f = n_A$ である。以下 $n_A + n_B$ n, n_A n_a , n_B n_b とおく。形成されるクラスターのタイプは (1, m)型(m = 0, 1, ..., f)のみであるので,AST自由エネル ギーは



Fig.2 LCST(black symbols) and UCST(white symbols) of aqueous PEO solutions (broken lines) and PNIPAM solutions (solid lines) plotted against the reciprocal of the molecular weight *n*. Hyper critical point (HCP) and double critical point (DCP) appear for PEO, while LCST is almost independent of *n* for PNIPAM.

$$\beta \Delta F = N_{0,1} \ln \phi_{0,1} + \sum_{m=0}^{f} N_{1,m} \ln \phi_{1,m} + \Omega \chi \phi (1 - \phi) + \sum_{m=1}^{f} \Delta_m N_{1,m}$$
(18)

となる。A 鎖の体積分率は

$$\phi \quad \sum_{m=0}^{f} \frac{a}{a+mb} \phi_{1,m} \tag{19}$$

で与えられる。m個の結合水の形成に必要な自由エネルギーは Δ_m $\beta(\mu_{1,m}^\circ - \mu_{0,0}^\circ - m\mu_{0,1}^\circ)$ である。化学平衡の条件 $\Delta\mu_{1,m} = \Delta\mu_{1,0} + m\Delta\mu_{0,1}$ から水和した高分子の体積分率が

$$\phi_{1,m} = K_m \,\phi_{1,0}(\phi_{0,1})^m \tag{20}$$

のような形に求まる。ここで $K_m = e^{m - \Delta m}$ は平衡定数である。 この中の Δ_m は,組み合わせのエントロピー,コンホメーションのエントロピー,結合自由エネルギーの三つの部分から求める。結果を整理すると,平衡定数は

$$K_m \sim {}_f C_m \lambda(T)^m \tag{21}$$

となり, ランダム水和であるからf個の水和サイトからでた らめにm 個の結合サイトを選び出す数 $_{f}C_{m}$ f!/m!(f-m)!に $比例している。ここで<math>\lambda(T) \sim \exp(-\beta\Delta f_{0})$ は水和の強度を 表す会合定数, Δf_{0} は水1分子当たりの結合自由エネルギー である。クラスターの数分布は $f\lambda v_{1,m} = _{f}C_{m}xy^{m}$ となる。簡 単のために $x f\lambda\phi_{1,0}/n_{A}$, $y \lambda\phi_{0,1}/n_{B}$ と記した。ゲル化し

182



Fig.3 Closed loop two-phase region observed in aqueous PEO solutions. Theoretical binodals¹⁶) (solid lines) are compared with the experimental cloud-point data¹⁷) (symbols). The molecular weight (DP) is changed from curve to curve. The miscibility dome at low temperature cannot be seen because of the freezing of water.

ない系なので常に $\phi^{s}(x, y)$ 1 である。連立方程式(10)を x と v について解く。簡単な形にするため会合基の数濃度 ψ_A $f\phi/n_A$, ψ_B (1 - ϕ)/ n_B の記号を用いると,結果は $x(\phi)$ = $\lambda \psi_A / (1 + y)^f$, $y(\phi) = [\lambda \psi_B - \lambda \psi_A - 1 + D(\phi)]/2 \ge tau$, 未定であった変数x, yが組成φと温度で表された。ここで $D(\phi)$ (1 + $\lambda \psi_A$ - $\lambda \psi_B$)² + 4 $\lambda \psi_B$ である。これらを用いると 化学ポテンシャルが組成と温度の関数として表され,浸透 圧や二相平衡条件,スピノダル条件に出てくる κ 関数等を 求めることができる。A 鎖1本当たりに会合しているB分 子の平均数<m>の計算から水和被覆率 θ <m>/fが θ = $xy(1 + y)f \cdot 1/f\lambda$ となることがわかる。具体的な相図の計算は, χ -パラメータに対してはSchultz-Floryの形(14)を仮定し, 結合の自由エネルギーΔf0に対してはエネルギーとエント ロピーの部分に分けて $\Delta f_0 = \Delta \varepsilon - T\Delta s \ge 0$, $\lambda(T) = \lambda_0 e^{-\beta \Delta \varepsilon}$ $(\Delta \varepsilon < 0)$ のような形にして,数定数である λ_0 や,結合エネ ルギー $\Delta \varepsilon$ を変化させて行う。

以下では $f = n \ best boxet box$



Fig.4 Cooperative hydration in PNIPAM solutions. Hydrogen bonds are formed sequentially along the polymer chain because of the interaction between the nearest-neighboring bound water molecules. As a result, the chain is expected to take a pearl-necklace structure.

合したとき,臨界点は二重臨界点(DCP)になる。この分 子量の臨界値以上では,ドームとループはつながって砂時 計型の二相分離領域になる。逆に,分子量を小さくすると ループ型相分離領域は次第に小さくなり,ある臨界分布量 (図では*n* = 37)で消失する。消失する直前に点となったも のはループ自身のUCSTとLCSTが重なったもので八イパ ー臨界点(HCP)と呼ばれる。これに対して,後述するよ うに,実線で示したポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM)の場合には常にLCSTと二つのUCSTが現れ, LCST は分子量にほとんど依存しない。

以上の理論と, PEO 水溶液の実験¹⁷⁾とを比較検討した結 果をFig.3 に示す。ひとつの分子量に対してフィットさせて パラメータ入のを決めると,他の分子量に対して良好な一致 が得られる。このように,水溶液でしばしば見られるルー プ型や砂時計型の相分離現象は,溶媒和の考えから説明で きるのである。

3.2 ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) 連鎖性水和 -

一方,感熱性高分子で知られるポリイソプロピルアクリ ルアミド(PNIPAM)水溶液は,31 付近で20 wt% 程度 まで平らなLCST型のスピノダル線や曇点曲線をもつこと が実験的に検証されていて,ある程度の分子量以上であれ ば,それらは分子量にほとんど依存しない。²¹⁾このように, 狭い温度領域で相分離が進行するのは高分子のシャープな コンホメーション転移(コイル・グロビュール転移)が起 こることと結びつき,PNIPAMの感熱性の発現機構となっ ている。コイル・グロビュール転移に関しては光散乱,ミ



Fig.5 Flat LCST curves due to the domino effect in the cooperative hydration. With increase in the cooperativity (decrease in the parameter σ), miscibility loop changes into miscibility square with flat LCST.

クロカロリメトリなどにより分子論的なメカニズムが解明 されてきているが,相分離機構についての理論的研究は少 ない。最近我々はPNIPAMの水和がコイル・グロビュール 転移と同期して協同的に起こるという仮説のもとに理論的 に相図を導出し,実験結果と比較検討した。²²⁾

PNIPAMの場合,側鎖に大きな疎水性のイソプロピル基 があるので,水分子がその根元付近のアミド基に水素結合 する時に協同性が現れる。すなわち,1個の水分子が水和す れば,その場所の疎水基が横に移動するので隣接するアミ ド基に2個目の水が結合し易く,水素結合の連鎖が形成さ れやすくなる。逆に,脱水和する場合には水分子がランダ ムに1個ずつはがれるのではなく,連鎖した結合水が一団 となって脱水するため,水中に露出した疎水性イソプロピ ル基の凝集が急激に進行し,鎖はいわゆる真珠の首飾り型 のコンホメーションをとるものと考えられる。このような 連鎖性の水和を協同水和とよぶことにする(Fig.4)

このような協同水和を表すために,鎖上に統計単位で数 えた長さがζの結合水の連鎖がそれぞれ_j(個生成している とする。鎖のコンホメーションはベクトル記号j (j₁, j₂, j₃, ...)で表すことができる。水素結合のエネルギーを - ε, 水素結合により隣接した二つの水分子間の相互作用のエネ ルギーを - Δεとすると,ランダムコイルを基準に測った水 素結合連鎖一つ当たりの統計重率はZimm-Bragg型

$$\eta_{\zeta} = \sigma \lambda(T)^{\zeta} \tag{22}$$

となる。²³⁾ ここで, $\sigma \exp(-\beta\Delta\varepsilon)$ は協同性のパラメータ, $\lambda(T) \exp[\beta(\varepsilon + \Delta\varepsilon)]$ は会合定数(水素結合の結合定数)



Fig.6 (a) Comparison between theoretical spinodals²² (solid lines) and experimental data²¹ (white circles). They are almost independent of the polymer molecular weight. (b) The coverage by bound water molecules plotted against temperature. Sharp dehydration takes place at around the phase separation temperature.

である。隣接分子間に相互作用のない場合σ=1でPEOに みられるランダムな水和に帰着し,σの値が小さくなるほ ど協同性が増す。このような場合には会合平衡に現れる平 衡定数は式(21)に代わって

$$K(\mathbf{j}) = \omega(\mathbf{j}) \prod_{\zeta=1}^{n} \eta_{\zeta}^{j_{\zeta}}$$
(23)

のようになる。ここで $\omega(\mathbf{j})$ ($n - \Sigma \zeta j \zeta ! / \Pi j \zeta ! \Pi (n - \Sigma (\zeta + 1) j \zeta !)$!は連鎖を選び出す可能な方法の総数である。**Fig.5**に はこのような協同性によって相分離ループがどのように形 状を変えるか理論計算した結果を示す。すなわち, σ が減 少するにつれてループの底の部分は平らになり, $\sigma = 0.3$ あ たりでほとんど水平になることがわかる。これはPNIPAM で観測される平らなLCSTに対応する。

Fig.6にはこのような考えに基づいて導出したスピノダル 線の理論計算と実験結果を比較してある。予想通り分子量 にはあまり依存せず,実験データをうまく再現することが 確認された。右図には濃度を三つの値に固定し,温度を変 化させた場合の1本の鎖当たりの結合水の数を高分子の重 合度で割った値(被覆率) θ の理論結果を示してある。相分 離温度である31 付近で急激に脱水和することがわかる。 臨界温度の分子量依存性はFig.2の3本の実線で示されてい る。これらのうちの黒く塗った四角記号を結ぶ実線がLCST に対応する。

文 献

- 1) 文献11)に従い, StavermanとVan Santenの寄与に ちなんでSを付加しておく.
- 2) P. J. Flory, J. Chem. Phys. 10, 51 (1942).

- 3) M. L. Huggins, J. Phys. Chem. 46, 151 (1942).
- P. J. Flory, Chap. XII, XIII in "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).
- P. J. Flory, R. A. Orwall, and A. Vrij, J. Am. Chem. Soc. 86, 3507 (1964); P. J. Flory, *ibid.* 87, 1833 (1965).
- 6) D. Patterson, Macromolecules 2, 1672 (1969).
- J. Hijmans and T. H. Holleman, ed. by I. Prigogine and S. A. Rice, Adv. Chem. Phys. 16, 223 (1969).
- I. C. Sanchez and R. H. Lacomb, J. Phys. Chem.
 80, 2352 (1976); I. C. Sanchez and R. H. Lacomb, Macromolecules 11, 1145 (1978).
- 9) これらについては詳しい和文解説が文献10)にある.この他に1970年代に入って高分子溶液のスケーリング 理論が展開されたが、排除体積効果の解析には絶大な 貢献をしたものの相図の計算に適したものではなかった.
- 10) 荻野一善,「高分子溶液物性」,サイエンス社(サイエンスライブラリ化学10)(1980).
- R. Koningsveld, W. H. Stockmayer, and E. Nies, "Polymer Phase Diagrams", Oxford Univ. Press, New York (2001).
- F. Tanaka, Chap.1 in "Molecular Gels", ed. by P. Terech and R. G. Weiss, to appear, Kluwer Academic Pub. (2005).
- 13)本稿では非圧縮性を仮定するのでギブス自由エネルギ ーとヘルムホルツ自由エネルギーを区別する必要はない.
- 14) P. J. Flory, J. Chem. Phys. 12, 425 (1944).
- 15) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect", John Wiley

& Sons, Inc. (1980).

- 16) A. Matsuyama and F. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 65, 341 (1990).
- 17) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer* **17**, 685 (1976).
- 18) K. Tasaki, J. Am. Chem. Soc. 118, 8459 (1996).
- S. Bekiranov, R.Bruinsma, and P. Pincus, *Phys. Rev.* E 55, 3072 (1997).
- 20) 11モノマーでヘリックスの2周期を形成するという意味。結晶中では(7/2)構造をとるので,水溶液でのヘリックス周期は長くなっている.
- R. G. de Azevedo, L. P. N. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydlowski, H. C. de Sousa, and J. Klein, *Fluid Phase Eq.* 185, 189 (2001).
- 22) Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38**, 4465 (2005).
- 23) B. H. Zimm and J. K. J. Bragg, J. Chem. Phys.
 31, 526 (1959).

概 要

分子間の会合により誘起される相分離やゲル化現象を取 り込んだ高分子溶液の相図を導出する基礎的な考え方「会 合高分子溶液理論」を紹介した。これにより,疎水性凝集 による高分子ミセルの形成,ゾル・ゲル転移等の古典的 Flory-Huggins格子理論では説明できなかった相転移現象 の熱統計力学的な研究が出来るようになった。簡単な応用 例として,高分子水溶液に見られる水和による高温相分離 型(LCST)相図を導出した。水分子の高分子鎖への水素結 合がランダムに形成される場合にはループ型および砂時計型相分離領域が出現し,協同的に形成される場合には平らなLCST線を有する箱型相分離領域が出現することがわかった。



岡田幸典 Yukinori Okada 京都大学大学院工学研究科高分子化学専 攻 博士課程2年, Dept. of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., TEL. 075-383-2708, e-mail: okada@phys.polym. kyoto-u.ac.jp 研究テーマ:高分子物理化学(高分子水 溶液の理論・シミュレーション)

趣味: 食べ歩き

Netsu Sokutei 32 (4) 2005