連載 高分子科学最近の進歩

高分子溶液系の臨界現象と相転移

三宅 康博／中田 允夫／和泉 義信

Yasuhiro Miyake/Mitsuo Nakata/Yoshinobu Izumi
北海道大学理学部

1. はじめに

既に本誌には標題に関連した論文^{1)~5)}が数多く執筆され、これらの研究はほぼ網羅されている。したがってなるべく重複をさけ、標題を広く解釈してあまり扱われていない相転移現象と私どもが行った関連の研究を紹介することにする。

2. 臨界現象

臨界現象については Stanley⁶⁾ その他の専門書⁷⁾にまとめてかかれてあるので簡単に、臨界点 (C.P.) は系の自由エネルギー G をその秩序変数 (O.P.) X の 2 階と 3 階の微係数を零にした条件で定まるが、高分子を含む溶液の相転移に限らず高分子鎖の形態、気-液相の転移、強磁性体、強誘電体、He の超流動などの各転移に共通にみられる協力現象である。溶液では通常ランダムな運動をしている構成分子が協力的な作用をし、その結果、臨界タンパク光、比熱の異常、相関長の増大などをひき起こす。これらの異常部分の測定量を還元温度 $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ (T_c : 臨界温度 (C.T.)) の冪で整理すると臨界指数 (C.E.) とい

われるこれら冪数の間に各現象に普遍的に成立する一定の法則が生じ、この法則性の実験的検討が行われている。そのために各系で協力的に作用する示量変数 (密度をとってもよい) X を O.P. とし G を X の関数として表わす⁸⁾。そのとき G が同次関数であるとスケーリング則⁹⁾ が成り立つ。この法則によると溶液の相転移では臨界濃度 ϕ_c での測定値より系全体の知見を得ることができる。平均場近似で求めた G からは古典的な C.E. の値を得る。異種高分子混合系はこの値をとると考えられる^{7(d),9)} が、よく分別した高分子を含む二成分系溶液やその他の系では 3 次元イジングの理論値^{6),7)} と一致する。各現象間の相互の対応は G と X その共役示強変数 Y との関数関係より容易である。高分子鎖 (自己回避鎖) の X は何かまだ明白でない^{7(d)}。高分子物質にも強磁性¹⁰⁾ や強誘電性¹¹⁾ を示すものがあるが、これらの物性を臨界現象の立場より研究したものはまだ見いだされない。転移点近傍の臨界緩和は単一緩和¹²⁾ であるといわれている。高分子を含む系の臨界緩和の研究は鎖の結合性との関連で極めて興味がある。

3. 高分子鎖の形態転移

Flory の拡がり α の研究にみるごとく高分子は単独で協力的な物性を示す。すなわちポリペプチドのヘリックス-コイル転移、 β 型-コイル転移のごとく高分子は分子内転移を起こす。ここでは別の分子内転移を述べる。最近大きな側鎖をもち可溶なポリジアセチレンやポリシランが溶媒の性質や温度を変えるとコイル-ロッドの形態転移を起こすと報告されている¹³⁾。両高分子とも電気伝導性をもつが主鎖の電子の非局在性とこの転移との相関を含め理論的考察¹⁴⁾ はまだないように思われる。一般の鎖状高分子溶液は強い流動場

Critical Phenomena and Phase Transition in Polymer Solutions

三宅康博 北海道大学理学部高分子学科 (060 札幌市北区北 10 条西 8) 教授、理博 (写真左)

1953 年北大理学部物理学科卒。1988 年より北大教授。

中田允夫 (同上) 講師、理博 (写真中)

1963 年北大理学部物理学科卒。1970 年大学院理学研究科高分子学専攻博士課程退学。1970 年北大理学部高分子学科勤務、現在に至る。高分子溶液の熱力学的性質の研究。〈趣味〉読書、散歩

和泉義信 (同上) 助手、理博 (写真右)

1972 年北大大学院理学研究科博士課程修了。1973 年より北大助手。専門は高分子溶液物理、小角散乱、現在の研究は相転移近傍における非線形動力学。

で非ニュートン粘性¹⁵⁾を示しコイル-ストレッチ (C-S) の転移を起こす。de Gennes¹⁶⁾によると、ずり応力での転移は2次的であり伸長応力での転移は1次的であるという。熱力学的に応力はテンソルの示強変数であるから歪もまたテンソル量であり応力成分で変形が異なることを示している。Keller¹⁷⁾は伸長応力の場でこの転移の研究を行い、伸長に伴い高分子鎖はほぼ真中で切断することを示した。流体に高分子を添加すると乱流が抑制される¹⁸⁾が、この現象も C-S 転移と関係づけられる¹⁶⁾。次に酵素の変性のごときコイル-グローバル転移 (C-G) を考える。初め Ptitsyn¹⁹⁾が、ついで de Gennes²⁰⁾がこの転移の研究を行い、高分子の C.P. は三重臨界点 (T.C.P.) であると指摘した。すなわち高分子鎖 (自己回避鎖: $n=0$ ベクトル模型)、高分子 C-G 転移点と高分子溶液の C.P. とは無限大分子量の極限では一致し T.C.P. となる。T.C.P. は三成分系溶液の C.P. とは本質的に異なる^{7a)}。C-G 転移の理論では通常の対のほかに三体相互作用のような今一つ他の相互作用変数を必要とする。この転移の O.P. はセグメント密度の平方根²¹⁾である。この転移を検証した決定的実験はまだない²²⁾。この転移と類似の現象として DNA 溶液にポリエチレングリコール (PEG) を加えると DNA が塊状²³⁾になるが、この理論的考察²⁴⁾も行われている。この研究は PEG を用いた細胞融合²⁵⁾の解釈に一つの示唆を与える。分子内転移の研究は各転移の O.P. の探究とともに今後の課題である。

4. 高分子溶液の共存曲線の普遍性

貧溶媒中の高分子鎖は多重臨界現象と関連したくりこみ理論によって記述され²⁰⁾、この理論に従って共存曲線のスケールリングが試みられた²⁶⁾。実験との比較は共存曲線の C.E. 値、C.P. の分子量依存性とを正しく評価できない。これらを正しく予測するために曲面に対する幾何学的性質と共存曲線に対する同次関数の性質を用いて共存曲線の導出を試みた²⁷⁾。還元温度 $\tau = (T - \theta)/\theta$ (θ : θ 温度)、高分子濃度 ϕ 、C.P. における各値を τ_c 、 ϕ_c とすると結果は次式で表わせる。 $\tau/\tau_c = F(\phi/\phi_c)$ 、ここで関数 $F(X)$ は $X \rightarrow 1$ のとき $1 - B\gamma^{1/\beta}$ 、 $X \rightarrow \infty$ のとき $C\gamma^{1/\beta_1}$ なる普遍的な漸近的挙動を示す。 B 、 C は定数、 β 、 β_1 は C.E. $y = (\phi' - \phi'')/\phi_c$ 、 ϕ' 、 ϕ'' はおのおの希薄相、濃厚相を示す。実験との比較を図1に示す。図から τ/τ_c が系によらず温度、濃度、分子量の広い範囲にわたって ϕ/ϕ_c の普遍関数で記述できる。この研究より C.P. における高分子鎖の形態はガウス鎖よりわずかに縮小した鎖であることがわかった。

図1 高分子溶液の共存曲線のスケールリングプロット

5. 高分子溶液の三相平衡

一般の合成高分子の溶液の相平衡を理解するためにはこの溶液を多成分系として扱う必要がある。このような高分子溶液では通常曇点曲線 (C.P.C.) が得られる。したがって同次関数での扱いはできない。C.P.C. は多様な相平衡の一局面でしかないので、系の G から相平衡を計算し実験と比較して相平衡の全体像を把握する。特に臨界曲線の振舞いは多相平衡を論ずる際重要である。分子量 M_w が大、小の2つの高分子と溶媒との三成分系溶液が三相平衡を生ずることは古くから知られている²⁸⁾。ポリスチレン (P.S.) I ($M_w = 1.73 \times 10^4$) と P.S. II ($M_w = 7.19 \times 10^5$) とメチルシクロヘキサン (M.C.) 系の三相平衡の相図を屈折率の方法を用いて詳しく測定²⁹⁾し、さらに P.S. の M.C. 溶液の研究よりこの系の G を決定し相平衡の計算を行った。図2 (a) に計算と実測との結果を示す。白丸と黒丸とはおのおの溶液 A ($\phi_1 = 0.1822$, $\phi_2 = 0.0037$) と B ($\phi_1 = 0.2075$, $\phi_2 = 0.0109$) (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 はおのおの P.S. I, II と全体の体積分率) についての測定値で曲線 ab は A と B についての計算値である。破線が二相平衡、実線が三相平衡の生じた領域を示すが、三相平衡の現われる温度域が計算値 (21.4~23.4°C) と実測 (24.1~24.7°C) とは若干異なる。三相平衡の生ずる範囲は AB 両溶液でほぼ一致している。温度の降下に伴い希薄相が分離して二相から三相へさらに中間、濃厚相が合体して二相へ転移するが転移相が白濁し臨界タンパク光を示した。計算曲線では両系とも短い連結線を示しているが、この転

(a)

(b)

図 2 三成分系高分子溶液の相図

移点は極めて C.P. に近いものと思われる。そこで図 2 (b) に三相平衡の範囲を拡大して示す³⁰⁾。点線で示す中点を結ぶ線と S 字型相図との交点が C.P. である。上, 下限臨界点についての C.E. を求めるとおのおの 0.381 ± 0.012 , 0.342 ± 0.031 となる。三成分系の二相平衡についての理論よりの値は 0.379 となり³¹⁾, これらの相関はかなりよい。この研究は G の計算より多成分系溶液の相平衡を理解することができることを示す。なお, 三相平衡と T.C.P. との関係などは原報を参照されたい。

6. 動的粘性係数の臨界緩和

一成分系流体, 二成分系低分子溶液の臨界緩和はデカップル (D.C.) 理論により定量的に記述できることを示した³²⁾が, 高分子溶液の臨界緩和³³⁾は, 臨界異常部分のみならず背景部分にも周波数分散を示す。前述のごとく C.P. における高分子鎖はガウス鎖より

わずかに縮小した形態をとるので, 絡み合いの効果は無視できる。それゆえ背景部分の評価は Rouse 理論でほぼ記述できる。定量的評価は de Gennes によって提出されたスクエーリング関数を用いた。D.C. 理論と比較するために必要な数値は文献値を用いた。図 3 は P.S. ($M_w = 1.1 \times 10^5$, $M_w/M_n < 1.02$) とシクロヘキサン溶液 ($T_c = 21.039^\circ\text{C}$, $\phi_c = 0.0825$) の水晶振動子による測定値の粘性の動的関数の還元周波数 ω^* 依存性を示している。図から二成分系高分子溶液の動的関数は高周波数を除いて ω^* の広い範囲にわたって一成分系流体と同じように挙動することが容易に理解され, 実験結果は D.C. 理論により定量的に記述される。

7. ソル-ゲル転移

ゲルについての解説^{4), 34)}は多々あるが, ここでは可逆ゲルを伴う希釈効果について述べる。希釈効果とは相分離とゲル化の 2 つの競合現象によって特徴づけられる。ゲル曲線の端点の濃度 ϕ_d が $\phi_d \equiv \phi_c$ の 3 つの場合が考えられる。 $\phi_d \equiv \phi_c$ の系をアタクチック P.S. 溶液の中に見いだすことができる。溶媒として二硫化炭素を用いると C.P. とゲル曲線の端点とが一致する多重臨界点が現われる。P.S. の M_w を大きくすると Eldridge-Ferry の式で表わせるゲル曲線は温度の降下とともに急勾配で C.P. と交差する。ゲル化の限界濃度は $\phi_d \sim M^{-0.5}$ で表わせる。このことは ϕ_d が高分子間の接触濃度と関係していることを意味する。表に中性子小角散乱より得られた各高分子濃度でのゲル化温度に対

図 3 高分子溶液の粘性の動的関数 σ の還元周波数 ω^* 依存性

表 散乱の臨界指数の濃度依存性
 $I(q) \sim q^{-\mu}$

C (g/100 cm ³)	μ
3.0	3.3
5.4	3.0
7.7	2.8
11.3	2.4

Y. Izumi, Y. Miyake, S. Katano, N. Minakawa, M. Iizumi : *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **29**, 7 (1986)

応する C.E. を示す³⁴⁾。C.E. は濃度とともに連続的に変化し、濃度の増加とともに 2 乗則に近づくが希薄になると著しく外れていく。この外れは相転移の存在と結びつけて説明できよう。ゾルからゲルになるにつれて中性子散乱強度の Kratky プロットは分枝高分子のそれに類似した挙動を示す³⁵⁾ ゲルの融解に伴う C. E. の挙動などについては文献を参照されたい³⁶⁾。

以上原稿枚数の関係上当研究室の研究要旨に限定した。詳細はいずれも原報を参照されたい。

なお、§ 5 は中田が、§ 4, 6, 7 は和泉が執筆担当し、全体整合のために三宅がまとめた。

文 献

- 1) 三宅 彰：高分子, **32**, 44 (1983)
- 2) 桑原信弘, 浜野賢治：高分子, **32**, 510 (1983)
- 3) 野瀬卓平：高分子, **34**, 252 (1985)
- 4) 田中豊一, 広川能嗣：高分子, **35**, 236 (1986)
- 5) 長谷川博一：高分子, **36**, 366 (1987)
- 6) H.E. Stanley : Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, Clarendon Press. Oxford (1971)
- 7) a) P. Pfeuty, G. Toulouse : Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena, John Wiley & Sons (1977)
b) A. Münster : Statistical Thermodynamics Vol.2 p.170, Springer Verlag (1974)
c) A. Ishihara : 統計物理学, p.244, 共立出版 (1971)
d) P.G. de Gennes : Scaling Concept in Polymer Physics, p.265, Cornell Univ. (1979)
e) 三宅康博：高分子溶液 (高分子実験学 11) p.235, 共立出版 (1982)
- 8) L. Tisza : Generalized Thermodynamics, p.245, 288, MIT press (1977)
- 9) D. Schwahn, M. Mortensen, H. Yee-Mdderia : *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1544 (1987). F.S. Bates, S.B. Dierber : *Macromolecules*, **19**, 1938 (1986)
- 10) 木下 寛：高分子, **30**, 830 (1981)
- 11) 深田栄一：高分子, **30**, 826 (1981)
- 12) 三井利夫, 達崎 達, 中村英二：強誘電体, p.228, 槇書店 (1969)
- 13) K.C. Lim, C.R. Fincher Jr, A.J. Heeger : *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1934 (1983). R. West : *J. Organometallic Chem.*, **300**, 327 (1986)
- 14) V. Privman, H.L. Frisch : *J. Chem. Phys.*, **86**, 469 (1988)
- 15) A. Peterlin : *Pure. Appl. Chem.*, **12**, 563 (1966)
- 16) P.G. de Gennes : *J. Chem. Phys.*, **60**, 5030 (1974)
- 17) A. Keller, J.A. Odell : *Colloid. Polym. Sci.*, **263**, 181 (1985)
- 18) 中村邦男：高分子, **34**, 86 (1985)
- 19) O.B. Ptitsyn, A.K. Kron. Yu. Ye. Eizner : *J. Polym. Sci.*, **C16**, 3509 (1968)
- 20) P.G. de Gennes : *J. Phys., (paris) Lett.*, **36**, L55 (1975)
- 21) M.A. Moore : *J. Phys.*, **A10**, 305 (1977)
- 22) G. Swislow, S.T. Sun, L. Nishio, T. Tanaka : *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 796 (1980)
- 23) U.K. Laemmli : *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **72**, 4288 (1975)
- 24) F. Tanaka : *J. Chem. Phys.*, **82**, 2466 (1985)
- 25) 例えば千田 貢, 森川弘道, 竹田淳子：生物物理, **22**, 198 (1982)
- 26) J.P. Cotton, M. Nierlich, F. Boue, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannik, R. Duplessix, C. Picot : *J. Chem. Phys.*, **65**, 1101 (1976)
- 27) Y. Izumi, Y. Miyake : *J. Chem. Phys.*, **81**, 1501 (1984)
- 28) H. Tompa : *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949)
- 29) T. Dobashi, M. Nakata : *J. Chem. Phys.*, **84**, 5775 (1986)
- 30) M. Nakata, T. Dobashi : *J. Chem. Phys.*, **84**, 5782 (1986)
- 31) B. Widom : *J. Chem. Phys.*, **46**, 3324 (1967)
- 32) Y. Izumi, Y. Miyake, R. Kono : *Phys. Rev.*, **A23**, 272 (1981)
- 33) Y. Izumi, H. Sawano, H. Sato, Y. Miyake, R. Kono, H. Yoshizaki, 10th Symposium on Thermophysical Properties, NBS, Maryland USA, June 20~23 (1988). *Int. J. Thermophys.* to be Published
- 34) 和泉義信, 三宅康博：日本物理学会誌, **42**, 3271 (1987)
- 35) Y. Izumi, Y. Miyake, M. Furusaka, H. Kumano, K. Kurita : KENS Report VI, IV-151 (1985/86)
- 36) Y. Izumi, T. Matsuo, Y. Miyake, S. Katano, N. Minakawa, M. Iizumi, I. Funahashi, M. Arai, M. Furusaka, S. Hirota, K. Kurita : *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **31**, 5 (1988)