高分子の相図予測

強い相互作用をとりいれた格子理論を展開し、会合性の高分子溶液にみられる複雑な相図の研究を行う。具体的体系として、
(1) 水溶液高分子にみられるループ型の相図 (2) 熱可逆性ゲルにおける相分離とゲル化の競合 (3) 2成分ゲルの相図などを調べ、実験データを説明すると同時に新しい型の臨界点や未確認の相図を予測する。

田中 文彦

Fumihiko Tanaka

東京農工大学一般教育部

1. はじめに

高分子の研究に理論は不要、と批判されるかもしれない。しかし、ここで理論研究を行う意味をもう一度考えなおしてみよう。理論は、理解しにくい実験結果を、ミクロな立場から“説明”しようとする。そのため、必要であれば新しい概念を導入する。たとえば、高分子溶液でみられる極端に非対称な相図を説明するために、溶液の「格子理論」が展開された^{1),2)}。これにより、新しい形の混合エントロピーが導入され、高分子の相溶性の基本的な側面が理解できるようになった。また、最近の例では、高分子が複雑に入り組んだ濃厚溶液の物性を説明するために、スケーリング理論が考え出された³⁾。この理論は、(準)濃厚領域における高分子の配位や分子運動に関して鮮明な描像を与えている。また、重なり濃度や相関長というような新しい概念が導入された。自然界の一部に関して、何かしら理解が深まったという実感を感じるのである。

しかし、理論的研究が真に意味があるのは、単に“説明”がつくということだけからではない。“説明”に成功した後には、われわれの未知の物性について“予測”ができるという、積極的な面をもっているからである。上にあげた例にそって述べると、格子理論により未知溶液の相溶性の予測ができ、スケーリング則により未測定の物理量のべき乗則が予測できる、という事実に重みがあるのである。

理論“予測”の最も極限的な形態は第一原理からの予測であろう。これによると、与えられた構成分子間の分子論的な相互作用から導かれる多自由度の力学の方程式(必然的に量子力学の方程式になる)を解くこ

とにより、計算機の中で物性が予測される。しかし、高分子のような複雑な物質では、現在、第一原理が効を奏する段階に(一部の限られた分野を除いて)達していない。とくに、溶液、ブレンド、ゲルなどの相図に関しては、第一原理は程遠い。しかし、遠い未来をただ手をこまねいて待っているわけにもいかない。この小稿で紹介するのは、複雑液体と呼ばれる、強い相互作用のある高分子系の相図を、格子理論の近似レベルで“説明”し、“予測”しようとする試みである。

2. 従来の高分子溶液論で足りなかったもの

Flory-Huggins の格子理論にもとづくこれまでの溶液論では、分子間の相互作用としては、van der Waals 的な非結合性の接触相互作用を仮定してきた。そこでは、相互作用の強さは、 χ パラメータと呼ばれる、モノマー成分の組み合わせで決まるパラメータで表現されている。しかし、非結合性の接触ではすまされないような強い相互作用は、溶液中でしばしばみられる現象で、溶液の構造形成の要因になっている。これらのうち最も重要なものは、原子団のあいだの二次的な(物理的な)結合で、総称して会合と呼ばれているものである。つまり、これまでの溶液論は、会合現象を積極的にとりこむ枠組みをもっていなかったといつてよい。

田中文彦 東京農工大学一般教育部物理教室(183 府中市幸町3-5-8)教授、理博
1976年東大理学系大学院物理学博士課程修了。同年東大理学部助手、1978年より1980年までケンブリッジ大キャンベディッシュ研究所研究員、1981年農工大助教授、1993年教授。専門は統計物理学。現在は高分子系の相転移の統計力学的研究に従事。〈趣味〉ハイキング、園芸

Theoretical Prediction of Complex Polymer Phase Diagram

高分子間の会合相互作用には、水素結合、イオン相互作用、溶媒和、結晶性セグメントによる微結晶形成、立体規則性にもとづく特異相互作用や、溶媒分子を巻き込んだコンプレックスの形成などが考えられる。共有結合（一次原子価）の場合と異なり、結合の生成消滅がおこり、分子運動による構造の再編成が可能である。そのため、一般に会合によって引き起こされる相の転移は、温度や濃度の変化により可逆的におこる。また、会合は不安定領域で高分子が相分離しようとする運動をくいとめるために、新しい均衡状態を生じさせる。その結果、それぞれが単独におこる場合と全く異なる競合現象が出現することが予想できる。以下で述べる「会合溶液論」⁴⁾によると、これらの事実について報告されている実験データを“説明”することができ、未観測のものについて“予測”をたてることができるのである。

3. 化学結合と物理結合

高分子が鎖上に、会合性の結合をする反応基 A をもっているものとする。2つの反応基が、非結合状態 (A+A) から結合状態 (A₂) に変わるときの自由エネルギーの変化（これを標準自由エネルギー差という）を $\Delta f (< 0)$ 、2つの状態を分ける自由エネルギーの障壁の高さを結合状態から測って ΔF とする。結合→非結合の転換の時間スケールは、自由エネルギー障壁により活性化タイプの関係

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta F/k_B T) \quad (1)$$

で与えられる。 τ_0 はミクロな時間スケールで 1~10 nm くらいである。障壁が熱運動のエネルギー $k_B T$ に比べて十分高い。すなわち $\Delta F \gg k_B T$ のときは、いったん結合ができると観測時間中には消滅しない。このような強い結合を化学結合とよぶ。共有結合はこの範疇に属する。これにたいして $\Delta F \sim k_B T$ のときには、熱運動により結合⇌非結合の状態間の遷移が頻繁におこり、熱平衡状態が実現される。このような弱い結合を物理結合とよぶ。上にあげた会合性の相互作用は、この範疇に属する。

熱平衡状態では、ひとつの反応基が結合状態に見出される確率 p は

$$p/(1-p)^2 = \exp(\Delta f/k_B T) \quad (2)$$

で与えられる。しかし、物理結合の場合も、結合の寿命 τ よりも短い時間のあいだの観測では、たまたまできてしまった体系全体としての結合状態（トポロジ的構造）が凍結したようにみえる。したがって高振動数の測定では両者の区別がつかないのがふつうである。(2) 式の右辺は、ひとつのボンド形成についての反応定数である。以下ではこれを $\lambda(T)$ と記し、会

合定数とよぶ。

標準自由エネルギー差を、エネルギーとエントロピーの部分に分け、 $\Delta f = \Delta \epsilon - T \Delta s$ と書くと、会合定数は

$$\lambda(T) = \lambda_0 \exp(\Delta \epsilon/k_B T) \quad (3)$$

のように、エントロピーの部分 $\lambda_0 \equiv \exp(\Delta s/k_B)$ と、エネルギーの部分の積になる。以下で紹介する相図の具体的な数値計算では、エントロピーの効果 λ_0 に注目するが多い。

4. 相図の説明と予測

会合相互作用を理論的にとりあつかうためのアイデアを、簡単に紹介する（詳細は文献4）を参照のこと）。A, B 2種の分子の混合系を考える。会合性混合液では、物理結合に対して反応平衡が成立し、体系中にさまざまなサイズのクラスターが存在しているものと考えられる。そこで、溶液の（1格子セルあたりの）自由エネルギーとしては、多分散系の混合自由エネルギー

$$\beta \Delta F_{mix} = \sum \nu_{l,m} \ln \phi_{l,m} + \chi \phi (1 - \phi) \quad (4)$$

のほかに、クラスター形成の反応自由エネルギー

$$\beta \Delta F_{rea} = \sum \Delta_{l,m} \nu_{l,m} + \delta_A \nu_A^G + \delta_B \nu_B^G \quad (5)$$

が共存するものと考えなければならない。後者の反応自由エネルギーが、従来の溶液論になかった部分である。ここで、 (l, m) は、 l 個の A 分子と n 個の B 分子で形成されたクラスターを表す添え字で、 $\phi_{l,m}$ はその体積分率、 ϕ は A 分子の総体積分率である。また、 $\beta \equiv 1/k_B T$ は温度の逆数、 $\Delta_{l,m}$ は孤立した分子を会合させて (l, m) -クラスターを1個つくるのに必要な自由エネルギー、 δ は、ゲル（マクロなネットワーク）が存在するとき、そのゲル成分の分子1個が孤立状態から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。

総自由エネルギーから、各成分に対して化学ポテンシャルを導き、化学平衡の条件

$$\Delta \mu_{l,m} = l \Delta \mu_{1,0} + m \Delta \mu_{0,1} \quad (6)$$

を課すと、もっとも確からしいクラスターの分布関数が得られる。これをもとに、化学ポテンシャルのつりあい条件や、熱力学変数についての微分操作によって、溶液の性質が導かれる。

以上の考えを具体的な体系に適用して、相図を求めてみよう。以下の相図では、横軸には高分子の体積分率、縦軸には、 $\chi(\theta) = 1/2$ をみたすテータ温度 θ を基準点にとって測った無次元の温度 $\tau \equiv 1 - \theta/T$ をとっている。

図 1 (a) 高分子の水和 (b) ポリエチレンオキシド水溶液の相図に関する理論と実験との比較検討
数字は重合度 (鎖を構成する統計単位の数)

5. 水溶液における溶媒和

水溶液中で、溶媒である水が水素結合により高分子に結合する水和現象は重要である。高分子に f 個の結合サイトがあるものとし、水和の強さは会合定数 (3) で与えられるとする。相図には分子量のちがいに より閉じた 2 相領域や砂時計型 2 相領域が出現する⁵⁾。

(1) 説明：実験的に相図が調べられている水溶液系 (ポリエチレンオキシド/水) の共存曲線データと、会合溶液理論とを比較検討した結果を図 1 に示す。曲線のそばの数字は、鎖の統計単位の数 n であらわした

分子量が大きくなると、ループ型 2 相領域が砂時計型に移行する。

図 2 溶媒和のある高分子溶液の相図予測

分子量である。分子量が増加するにつれて、ループが大きくなっている。 n が 10^2 以上になると、この温度範囲ではループの下部分が観測されるだけである。ひとつの分子量に対してフィットさせてパラメータ λ_0 の値を決める ($\lambda_0 = 1.66 \times 10^{-5}$ である) と、他の分子量に対して良好な一致が得られる。

(2) 予測：図 2 には $\lambda_0 = 0.002$ に対して、共存線 (実線) とスピノダル線 (点線) をしめしてある⁵⁾。高分子の分子量が小さいあいだは、通常のドーム型の 2 相領域に加えて、高温領域に閉じたループ型の 2 相領域が出現する。ループ型は、頂上に高温相溶臨界点 (UCST) と底に低温相溶臨界点 (LCST) をもつ。したがって、ドーム頂上の UCST と合わせて、体系は 3 つの臨界点をもつことになる。中間温度領域で相溶するのは、高分子が溶媒の衣を着て環境となじみやすくなるからである。分子量を大きくしていくと、ドームの UCST とループの LCST が近づき、ある分子量 (この図では $n \sim$ 数千) で一点に融合する。ちょうど融合したとき、臨界点は 2 重臨界点になる。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になる。このような理論予測は、水溶液でなくても、溶媒和性的高分子溶液で実験的に確かめられる可能性がある。

6. 熱可逆性ゲル

つぎに、高分子 A が溶媒 S 中でゲル化する場合を考える^{6)~8)}。ゲル化は会合体が巨視的ネットワークに成長するようなケースである。会合により形成されるゲルを、熱可逆性ゲルという。熱可逆性ゲルには複雑な構造の架橋点をもつものが多い。そこでゲルのキャラクター化では、架橋点の間の鎖の平均分子

この分子量では3重臨界点型になっている。
 図3 ポリスチレン/2硫化炭素溶液中でのゲル化と相分離現象との競合に関する理論と実験との比較検討

量 M 以外に、注目する架橋点で鎖が何本束ねられているかという架橋点の多重度 s 、一個の結合の寿命 τ 、さらには架橋領域の内部構造などを明らかにしなければならない⁸⁾。

ゲル化点は重量平均分子量の発散点で定義される。つまり、ゲル化は体系中の連結成分が巨視的に大きくなる点である。会合溶液論の立場からみると、この条件は重量平均

$$\langle l \rangle_w = \sum_{l=1}^{\infty} l \phi_{l,0} / \sum_{l=1}^{\infty} \phi_{l,0} \quad (7)$$

(a)

(b)

多重度が増えると臨界端点型から3重臨界点型に移行する。実線はスピノダル線。
 図4 (a) 微結晶形成によるゲル, (b) 架橋点多重度の変化にともなう相図の予測

の発散条件に対応している⁴⁾。

(1) 説明：図3には、相図の実験データの報告されているポリスチレン/二硫化炭素溶液について、ゲル/ゲル転移（黒丸）とスピノダル（白丸）を、理論（点線と実線）で説明した結果をしめしてある⁷⁾。ポリスチレンは、分子量に比例する数 f 個の対結合する活性セグメントをもつものと仮定した。また、ゲル化については、古典的な樹木近似理論^{9),10)}を用いた。エントロピーのパラメータ λ_0 を調節して、データに合わせてある。この分子量のポリスチレンでは、2相分離の領域の頂点には臨界相溶点がなく、かわりにゾル/ゲル（2次相転移）とスピノダル線（1次相転移）とよばれる点で、特有の臨界現象がある。

(2) 予測：架橋点の多重度が $s > 2$ であるようなゲルを考えよう。この場合、 Δf は、1個の官能基を架橋点に結合させるときの自由エネルギー変化にあたる。たとえば、高分子の結晶性セグメントによる架橋では、微結晶生成により鎖が束ねられる（図4(a)）。全体としては微結晶の間を高分子鎖がつなぐ房状ミセル構造をもつ。ひとつの微結晶は s 本の鎖からなり、それぞれ ξ 個のセグメントのつらなりで結晶化しているものとする。

図4(b)には多重度 s の関数として相図がどのように変化するかを示してある⁸⁾。会合定数は固定してある。小さな s では、ゾル/ゲル転移線（点線）がスピノダル（実線）の肩のところで交わり、臨界相溶点も残っている。交点はこの場合、臨界端点とよばれる。 s の増加とともに3重臨界点型に移行することがわかる。この図では $s=5$ が2つのタイプの境になっている。上記のポリスチレン/二硫化炭素溶液で、分子量の小さいポリスチレンに対して、臨界端点型の相図が

報告されているが、理論予測によりはじめて2つの型が現われる理由が理解できるのである。また、ゾル/ゲル転移の濃度の対数を Eldridge-Ferry の方法¹¹⁾で、温度と分子量の関数として表すと、われわれの会合溶液理論は、結晶性ゲルについて

$$\ln \phi = \xi \frac{\Delta H}{k_B T} - \frac{1}{s-1} \ln M \quad (8)$$

の関数をあたえるので、転移濃度の測定から ξ と s に関する独立な理論予測ができる。

7. 混合ネットワーク (予測のみ)

最後に、2種の高分子 A と B のブレンド中でのゲル化を考えよう。異種分子間のみ架橋がおこる場合には、2成分が交互につながったヘテロなネットワークが形成される。この場合も架橋による結合と、2成分間の相分離が競合するが、形成されるクラスターはすべてブロック共重合体であるので、ゲル化と同時にミクロ相が形成される可能性もある。ミクロ相分離したネットワークの実験的確認はまだ報告されていないが、新しい概念なので重要である。

これと対照的に、同種高分子間のみで架橋がおこる場合には、2相分離に加えて A-ゲル形成と B-ゲル形成が同時進行する。それぞれのゲル領域が重なったところで相互貫入型ネットワーク (IPN) が生じるが、たいていの場合不安定領域の中に入ってしまう。それで IPN では非平衡モルフォロジーをコントロールすることが第一義的に問題になる。しかし、会合溶液論を適用すると、小さな λ_0 、すなわち会合ボンドの結合によるエントロピーの損失が大きい場合には、臨界点の直上に小さな相溶性の IPN の領域が現れること

が予測される¹²⁾。異種高分子どうしは直接結合してはいないが、相互に貫入しあっていて、重心運動が拘束されるので、この安定な IPN はミクロにも相分離している可能性がある。もしこれが実現していれば、トポロジ的な拘束条件によるミクロ相分離の例になる。

水溶液の熱可逆性ゲルでは、ゲル化と水和が競合する。特殊な混合ネットワークであるが重要である。高分子間の水素結合と、高分子-水間の水素結合のあいだに、水素結合のうばいあいが起こり、両者の相対的な強さに依存して様々な種図があらわれる¹³⁾。図5には、昇温によってゲル化がおこるような相図の理論計算の例をしめす。ゲル化と2相分離が競合することには違いはないが、ちょうど温度軸が上下に反転したようになっている。セルロース誘導体にみられるゲル化を、説明できる可能性がある。

8. 結 論

相図の研究は、物質の地図づくりをしているようなものである。地味で忍耐を要するが、材料開発にはなくてはならない。ここで紹介した理論は、すべてにおいて分子場近似のレベルの精密さしかもたないし、第一原理からの予測にはほぼ遠い。しかし、私はそれが複雑な体系の輪郭にアプローチするための試みであると思っている。「すべての現象には、ひとつの適切な輪郭が存在する」というのは、進化生物学者 S.J. グールドのことばである。このような意味で、理論モデルの可能性と限界を正しく知ってほしい。そうすれば複雑な物質である高分子の物性予測も、遠い将来のことではないだろう。

文 献

- 1) P.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- 2) M.L. Huggins: *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942)
- 3) P.G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, New York (1979)
- 4) F. Tanaka: *Macromolecules*, **23**, 3784, 3790 (1990)
- 5) A. Matsuyama, F. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 341 (1990)
- 6) F. Tanaka: *Macromolecules*, **22**, 1988 (1989)
- 7) F. Tanaka, A. Matsuyama: *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 2759 (1989)
- 8) F. Tanaka, W.H. Stockmayer: to be published in *Macromolecules*
- 9) P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3091; 3096 (1941)
- 10) W.H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
- 11) J.E. Elderidge, J.D. Ferry: *J. Phys. Chem.*, **58**, 992 (1954)
- 12) F. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3188 (1992)
- 13) J.M. Guenet: *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press, (1992)

加熱によりゲル化する

図5 水和した可逆ゲルの相図予測